

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXVI.

THE
HISTORICAL
RECORD

OF THE
CITY OF
NEW YORK

FROM 1624 TO 1898

EDITED BY
JOHN EDGAR
HARRIS

NEW YORK
PUBLISHED BY
THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
1898

100 N. Y. C. ST. N. Y. C.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

SECHSZEHNTER BAND.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH,

1841
1 2 3 4 5 6

1841

1841

1841

1841

1841

1841

1841

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTSECHSUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDZWÖLFTER.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

EXPLAN

F. H. J. & K.

CHURCH

THE CHURCH OF ST. JOHN

OF THE CITY OF NEW YORK

AND OF THE DISTRICT OF COLUMBIA

AND OF THE STATE OF NEW YORK

AND OF THE TERRITORY OF ARIZONA

AND OF THE TERRITORY OF CALIFORNIA

AND OF THE TERRITORY OF IOWA

des

I. U

II.

III.

e

b

IV.

v

V.

I

VI.

VII.

VIII.

F

IX.

v

X.

XI.

XII.

c

Inhalt

des Bandes CXXXVI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Elektricitätsleitung der Gase; von W. Hittorf . . .	1
II. Ueber elektrische Ventile; von P. Riefs	31
III. Ueber die bei der Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff erforderliche Temperatur und über die Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Modificationen eines Oxyds; von W. Müller . . .	51
IV. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Sylvin; von H. Knoblauch	66
V. Ueber die specifische Wärme von Salzlösungen; von J. H. Schül- ler	70
VI. Ueber tönende Systeme; von E. Warburg	89
VII. Zur Geschichte des Ozons; von R. Clausius	102
VIII. Ueber eine neue Reihe krystallisirter Platinverbindungen; von R. Schneider	105
IX. Ueber die Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern; von P. Kremers	123
X. Ueber die Körnerprobe am zwei-axigen Glimmer; von E. Reusch . . .	130
XI. Die Körnerprobe am krystallisirten Gyps; von Demselben . . .	135
XII. Ueber die Beziehung der Pole zur magnetischen Vertheilungs- curve; von R. Most	137

VI

	Seite
XIII. Ein einfacher Beweis des zweiten Wärmegesetzes; von Demselben	140
XIV. Versuche über Siedverzöger; von G. Krebs. Zweiter Aufsatz	144
XV. Ein Vibrations-Chronoskop und Versuche mit demselben; von J. Müller	151
XVI. Neue Form des Versuchs über die Fernwirkung einzelner Magnetpole; von Demselben.	154
XVII. Ueber das Verhalten des Disthens im Stauroskop und über die dabei zu beobachtenden nicht drehbaren Kreuze; von F. v. Kobell	156
XVIII. Ueber die Erwärmung einer Scheibe durch rasche Rotation im Vacuum; von B. Stewart und P. G. Tait	165
XIX. Beschreibung eines Hand-Spectroteleskops; von W. Huggins	167
XX. Zwei ältere Influenzmaschinen in neuer Gestalt; von W. Holtz	171
XXI. Vorläufige Notiz über ein Paar anomale elektrische Erscheinungen; von J. C. Poggendorff	174
XXII. Einfluss der Kälte auf Zinn	176

(Geschlossen am 27. Januar 1869.)

Zweites Stück.

I. Ueber die Verbindungen des Tantals und des Niobs; von C. Ram- melsberg	177
II. Ueber die Elektricitätsleitung der Gase; von W. Hittorf (Schluss)	197
III. Ueber die spezifische Wärme von Salzlösungen; von J. H. Schüller (Schluss)	235
IV. Ueber eine Reproduction der Siemens'schen Widerstands-Ein- heit; von F. Dehms	260
V. Ueber die durch Auflösen von Salzen zu erzielende Temperatur- Erniedrigung; von F. Rüdorff	275
VI. Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in weichen Körpern; von E. Warburg	285
VII. Ueber die Schallgeschwindigkeit der Luft in Röhren; von H. Schnebeli	296

	Seite
VIII. Ueber den Einfluß der Temperatur auf die Fähigkeit des Wassers, Salze aufzulösen; von A. E. Nordenskjöld	309
IX. Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium; von Th. Graham	317
X. Weitere Bemerkungen zur Erklärung der Versuche von B. Stewart und P. G. Tait über die Erwärmung rotirender Scheiben im Vacuum; von O. E. Meyer	330
XI. Herstellung sensitiver Flammen; von A. Weinhold	333
XII. Phosphorescenz-Erregung	336

(Geschlossen am 2. März 1869.)

Drittes Stück.

I. Ueber die Construction der bei elektrischen Entladungen angewandten Galvanometer und über den Gang der Nebenströme durch den elektrischen Funken; von E. Edlund	337
II. Ueber die Verbindungen des Tantals und des Niobs; von C. Rammelsberg (Schluß)	352
III. Ueber eine Reproduction der Siemens'schen Widerstands-Einheit; von F. Dehms (Schluß)	373
IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Forts. VII) .	405
29. Berichtigung der Winkel des Vivianitsystems S. 405. —	
30. Berichtigung der chemischen Formel des Kieselwismuths S. 416. —	
31. Bestimmung der Krystallform des Atelestits S. 422. —	
32. Ueber den Labrador aus dem Närödal bei Gudvangen S. 424. —	
33. Ueber den Boulangerit vom Silbersand bei Mayen S. 430. —	
34. Ueber eine neue krystallisirte Legirung von Zink und Calcium S. 434.	
V. Die Meteoriten in Sammlungen; von O. Buchner (Vierter Nachtrag)	437
VI. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider	460
VII. Vorschlag zu fernerer Vervollkommenung des Mikroskops auf einem abgeänderten Wege; von J. L. Listing	467

VIII

	Seite
VIII. Nachtrag betreffend die neue Construction des Mikroskops; von Demselben	473
IX. Ueber die Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grossen Städten; von G. Magnus	480
X. Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums; von J. C. Pogendorff	483
XI. Ueber einen einfachen Ausspruch des allgemeinen Grundgesetzes der elektrischen Wirkung; von W. Weber	485
XII. Ueber den galvanischen Widerstand von Flüssigkeiten; von A. Paalzow	489
XIII. Elektrische Polarität und Ungleichheit der amalgamirten Zink- elektroden in schwefelsaurem Zinkoxyd; von E. Patry	495
XIV. Ueber die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden; von Th. Petersen	499
XV. Ueber die specifischen Gewichte basaltischer Laven; von A. v. Lasaulx	509

(Geschlossen am 2. April 1869.)

Viertes Stück.

I. Ein Beitrag zur Gewitterkunde; von W. v. Bezold	513
II. Leucitgesteine im Erzgebirge; von F. Zirkel	544
III. Ueber eine von Quincke beobachtete Klasse von Beugungs- erscheinungen und über die Phasenänderung der Lichtstrahlen bei totaler und metallischer Reflexion; von E. Jochmann	561
IV. Die Meteoriten in Sammlungen; von C. Buchner (Vierter Nachtrag; Schluss)	589
V. Ueber eine noch nicht beobachtete elektrische Staubfigur; von A. Kundt	612
VI. Eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft bei constan- tem Volumen mit dem Metallthermometer; von F. Kohlrausch	618
VII. Ueber die trigonale Pyramide ξ an dem Quarz von Baveno; von E. Becker	626

IX

	Seite
VIII. Ueber die Zusammensetzung des Hydrofluocerit; von A. E. Nordenskjöld	628
IX. Ueber die Körnerprobe am zwei-axigen Glimmer; von E. Reusch	632
X. Historische Notiz von F. Burckhardt	634
XI. Ein Monster-Inductions-Apparat	636
XII. Merkwürdiger Fund von grossen Quarzkrystallen am Tiefengletscher in der Schweiz	637
Repertorium der technischen, mathematischen und naturwissenschaftlichen Journal-Literatur	644

(Geschlossen am 12. Mai 1869.)

Berichtigungen.

Zum Aufsatze von W. Hittorf in diesem Bande.

S. 14 u. 15 muß bei den Angaben der Drahtlängen des Rheostaten statt des Komma das Multiplicationszeichen stehen. Es ist also zu lesen z. B.

S. 14 Z. 9 v. u. statt 2,38^{cm}: 2 × 38^{cm} etc.

Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. — Hittorf, Fig. 1, S. 4; Fig. 2, S. 7; Fig. 3, S. 8; Fig. 4 u. 5, S. 9; Fig. 6, S. 10; Fig. 7 bis 9, S. 13; Fig. 10, S. 18; Fig. 11, S. 22; Fig. 12, S. 27; Fig. 13, S. 28; Fig. 14, S. 199; Fig. 15 u. 16, S. 201; Fig. 17, S. 202; Fig. 18, S. 203.
- Taf. II. — Hittorf, Fig. 1, S. 30 u. 204; Fig. 2, S. 206; Fig. 3, S. 207; Fig. 4, S. 208; Fig. 5 u. 6, S. 209; Fig. 7, S. 213; Fig. 8 u. 9, S. 214; Fig. 10, S. 216; Fig. 11 u. 12, S. 217; Fig. 13, S. 219; Fig. 14, S. 220; Fig. 15, S. 221; Fig. 16, S. 222.
- Taf. III. — Kremers, Fig. 1, S. 125; Fig. 2, S. 123; Fig. 3 u. 4, S. 129.
- Taf. IV. — Most, Fig. 1 u. 2, S. 138; Fig. 3, S. 139; Fig. 4, S. 141; Fig. 5, S. 142; Fig. 6, S. 143. — Krebs, Fig. 7, S. 146; Fig. 8, S. 150. — Müller, Fig. 9, S. 152; Fig. 10, S. 155. — Kulp, Fig. 11, im nächsten Bande. — v. Kobell, Fig. 12, S. 158; Fig. 13 u. 14, S. 159; Fig. 15 u. 16, S. 160; Fig. 17, S. 161; Fig. 18 bis 20, S. 162.
- Taf. V. — Holtz, obere Figur S. 171; untere Figur S. 173.
- Taf. VI. — Dehms, Fig. 1, S. 204; Fig. 2 u. 3, S. 376, Fig. 4, S. 378; Fig. 5, S. 380; Fig. 6, 381; Fig. 7, S. 401.
- Taf. VII. — Vom Rath. Siehe die Erklärung S. 436.
- Taf. VIII. — W. v. Bezold, Fig. 1, S. 517; Fig. 2, S. 533; Fig. 3, S. 539; Fig. 4, S. 540. — Jochmann, Fig. 5, S. 563; Fig. 6, S. 570; Fig. 7, S. 571; Fig. 8^a u. 8^b, S. 581.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXVI.

*I. Ueber die Elektricitätsleitung der Gase;
von W. Hittorf.*

Erste Mittheilung.

§. 1.

1. **D**er dunkelste Theil der heutigen Elektricitätslehre ist unstreitig der Vorgang, durch welchen in den gasförmigen Körpern die Fortpflanzung des Stromes vermittelt wird. Während für die festen und flüssigen Leiter, sie mögen metallische oder elektrolytische seyn, die thatsächlichen Verhältnisse in Zusammenhang gebracht sind und in dem Ohm'schen Gesetze das verkettende Band gewonnen haben, besitzen unsere Kenntnisse über die Leitung der Gase trotz der Bemühungen ausgezeichneter Physiker noch einen entschieden fragmentarischen Charakter und stützen sich vielfach auf Beobachtungen, welche unvollständig und isolirt blieben. Die Theorie des elektrischen Funkens, dieser am längsten bekannten und auffallendsten aller elektrischen Erscheinungen, kann erst entstehen, wenn der Zustand unseres Wissens ein besserer geworden ist.

Zwei Vorrichtungen haben in den letzten zwanzig Jahren das Studium des Funkens wesentlich gefördert, nämlich der mit dem Fizeau'schen Condensator versehene Rühmkorff'sche Induktionsapparat und der von Dr. Geißler construirte Quecksilberaspirator.

Die Gase zeigen in niederer Temperatur für Elektricität von der geringen Spannung, wie sie die galvanischen Elemente liefern, einen fast unendlich großen Widerstand und beginnen erst mit der Glühhitze diese Isolation zu verlieren.

Sollen sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Entladung gestatten, so müssen die Elektricitäten weit größere Spannungen besitzen. Die früher allein zur Benutzung geeignete Quelle derselben, die Reibungselektrisirmaschine, ist wenig ergiebig und erhielt daher in der viel wirksamern Induktionsrolle eine vortreffliche Ergänzung. Die für die Versuche dieser Arbeit benutzte ist 30^{cm} lang und 16^{cm} dick und gehört zu einem Rühmkorff'schen Apparate von der allbekannten Einrichtung.

Nicht weniger nützlich wurde das andere oben genannte Instrument. Es bieten sich nämlich die elektrischen Erscheinungen, welche für den gasförmigen Aggregatzustand charakteristisch sind, am günstigsten der Beobachtung dar, wenn das Medium sehr dünn geworden ist. Die gewöhnliche Luftpumpe gestattet den Druck der Gase nur auf denjenigen einer Quecksilbersäule von 3 bis 2^{mm} Höhe zu erniedrigen. Unterhalb dieser Verdünnung werden aber die eigenthümlichen Verhältnisse der Gasleitung am auffallendsten, ja erst jetzt in vielen Fällen dem Versuche zugänglich. Dr. Geißler erwarb sich daher ein großes Verdienst um diesen Theil der Physik, als er mittelst des Barometers die Gase bequem und rasch auf jede beliebige Verdünnung zu bringen lehrte.

2. Die Einrichtung seines Quecksilberaspirators darf ich als bekannt voraussetzen und verweile nur bei einer kleinen Aenderung, welche ich daran vorgenommen habe. Um die Feuchtigkeit von den innern Wandungen der Glasröhren zu entfernen, schaltet der Erfinder sehr zweckmäßsig einen Behälter mit einer Trockensubstanz ein und benutzte für letztere concentrirte Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit besitzt für Luft und die gewöhnlichen Gase ein so kleines Absorptionsvermögen, daß es in den meisten Versuchen nicht in Betracht kömmt. Hier verhindert es jedoch die äußerste Verdünnung, deren die Pumpe fähig ist. Denn wenn man die Luft aus den Röhren möglichst entfernt hat, sieht man oft stundenlang kleine Bläschen in der Schwefelsäure frei werden. Indem ich letztere gegen wasserfreie

Phos
ich Z
Vacu
aus
gend
selbe
ausg
Anso
den
man
lasse
I
besi
des
gloc
ein
früh
eine
wel
mit

der
im
Qu
mar
In
Str
lich
von
war
nor
che

sch
hoc
Ga
En

Phosphorsäure, einen festen Körper, vertauschte, vermochte ich Zustände herzustellen, wie sie in dem Toricelli'schen Vacuum des besten Barometers bestehen. Wenn die Luft aus der Pumpe vollständig entfernt ist, macht das aufsteigende Quecksilber beim Anschlagen gegen den Hahn dasselbe eigenthümliche Geräusch, welches für das sorgfältig ausgekochte Barometer charakteristisch ist. So lange der Anschlag nur etwas dumpf ist, wird noch eine Spur Luft den Röhren beim Ablassen des Quecksilbers entzogen, und man darf sich die Fortsetzung der Arbeit nicht verdriessen lassen.

Das Manometer, welches an meiner Pumpe befestigt ist, besitzt nur kurze, aber 30^{mm} weite Schenkel. Die Kuppen des Quecksilbers wurden durch eine Lampe mit Milchglasglocke beleuchtet, und die Höhendifferenz derselben durch ein Meyerstein'sches Kathetometer abgelesen. Schon weit früher, bevor das Quecksilber der Pumpe hell anschlägt, ist eine solche nicht mehr zu erkennen, da ein Unterschied, welcher kleiner als $\frac{1}{20}$ ^{mm} ist, auf diesem Wege nicht mehr mit Bestimmtheit wahrgenommen wird.

3. Das absolute Vacuum kann natürlich in dem Innern der Geißler'schen Pumpe ebenso wenig entstehen, wie im ausgekochten Barometer. Es ist leicht, die Dämpfe des Quecksilbers in dem Röhrensysteme nachzuweisen, indem man einen gewogenen Silberstreifen einschleift und evacuirt. In einem Versuche, den ich hierüber anstellte, wog der Streifen, dessen Oberfläche gegen 18 □^{cm} betrug, ursprünglich 3,629^{gr} und nachdem er bei einer Zimmertemperatur von 16° bis 17,5° C. 8 Tage lang eingeschlossen gewesen war, 3,6335^{gr}. Er hatte daher 0,0045^{gr} Quecksilber aufgenommen, welches beim Erhitzen ein deutliches Dampfölkchen erzeugte.

4. Der Aspirator bietet für das Studium des elektrischen Funkens eine Reihe von Vortheilen dar, welche nicht hoch genug angeschlagen werden können. Während das Gas alle Grade der Verdünnung durchläuft, bleibt es der Entladung zugänglich und gestattet so die Veränderungen,

welche die Lichtverhältnisse des Stromes erleiden, leicht zu übersehen. Ferner kommt das flüssige Quecksilber mit der Versuchsröhre nicht in Berührung und das Zurückbleiben einzelner Tröpfchen ist nicht zu befürchten. Endlich kann man die Verdünnung noch weiter, wie in dem besten Toricelli'schen Vacuum, treiben, wenn man gleichzeitig, soweit es nur das Glas erträgt, die Röhre erhitzt und das Medium in diesem ausgedehnten Zustande durch Zuschmelzen fixirt. Es wird später das Verhalten solcher Röhren gegen den elektrischen Strom besprochen werden.

5. In meinen Versuchen mußte ich sehr oft die Form und die Dimensionen der metallischen Leiter, welche als Elektroden dienten, ändern und hätte daher, wären sie in der Geißler'schen Weise mittelst Glas eingeschmolzen gewesen, einer sehr großen Zahl von Röhren bedurft. Wenn man keine Erwärmung mit der Versuchsröhre vorzunehmen hat, bietet die Einkittung mit gutem Siegelack einen hinreichend dichten Verschluss, der den Vorzug hat, daß er leicht herzustellen und zu lösen ist. Die Enden der von mir benutzten Behälter laufen gewöhnlich, wie Fig. 1 Taf. I zeigt, in enge Röhren aus, in welche Haarröhrchen eingekittet werden, durch deren Canäle die leitenden Drähte gehen. Zur größeren Sicherheit des Verschlusses muß der weiche Siegelack eine längere Strecke in die Röhrchen eingesaugt werden. Bringt man den Kitt nur an denjenigen Stellen an, welche der elektr. Strom nicht erreicht, so lassen sich diese Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur ebenso weit evacuiren, wie solche, in denen die Drähte mit Glas eingeschmolzen sind. Beleckt jedoch das elektrische Licht den Siegelack, so bilden sich durch die hohe Temperatur desselben gasförmige Zersetzungsprodukte, welche störend werden können. Auch bewahrt der Verschluss mit Siegelack, da er leicht Sprünge beim Temperaturwechsel erhält, für längere Zeiträume das eingeschlossene Gas nicht so sicher, wie der Geißler'sche. Als Material für die Elektroden benutzte ich in den meisten Fällen Aluminium, weil dieses Metall, wie Geißler fand, als Kathode nicht verflüchtigt

wird und
zug erz

6.
auf das
in verd
Reihe
welche

»Ich
vom n
kennen
Entlade
kann.
den Se
Enden
verdün
Maschi
wurde
der Tr
ein an
dunkel
ein pr
Stabes
los; c
raume
men,
blieb.
nend
den n
Verän
purpu
verkün
und d
Di
tung.
fünfzi
1) P

wird und daher auf der umgebenden Wand keinen Ueberzug erzeugt.

§. 2.

6. Faraday hat, soweit ich die Literatur kenne, zuerst auf das eigenthümliche Aussehen der elektrischen Entladung in verdünnter Luft aufmerksam gemacht. In der dreizehnten Reihe der Experimental-Untersuchungen über Elektrizität ¹⁾, welche bereits im Jahre 1838 erschien, heisst es:

»Ich will nun einen sehr merkwürdigen Umstand in der vom negativen Glimmen begleiteten leuchtenden Entladung kennen lernen, welcher späterhin vielleicht mit Recht bis in Entladungen von weit höherer Intensität verfolgt werden kann. Zwei Messingstäbe waren von den gegenüberliegenden Seiten her, in eine Glaskugel eingelassen und mit ihren Enden in Berührung gebracht; auch war die Luft stark verdünnt. Nun wurde eine elektrische Entladung aus der Maschine durch sie hingeleitet, und während diese fortfuhr, wurden die Enden von einander getrennt. Im Momente der Trennung erschien auf dem Ende des negativen Stabes ein andauerndes Glimmen, während das positive Ende ganz dunkel blieb. Bei Vergrößerung der Entfernung erschien ein purpurfarbiger Streifen auf dem Ende des positiven Stabes und schritt auswärts direkt auf den negativen Stab los; er verlängerte sich bei Vergrößerung des Zwischenraumes, vereinigte sich aber niemals mit dem negativen Glimmen, indem immer ein kurzer dunkler Raum dazwischen blieb. Dieser Raum von etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ Zoll war anscheinend unveränderlich in Ausdehnung und Lage in Bezug auf den negativen Stab; auch litt das negative Glimmen keine Veränderung. Seltsam war es zu sehen, wie der positive purpurfarbige Nebel sich beim Auseinanderrücken der Enden verkürzte oder verlängerte, und dennoch jener dunkle Raum und das negative Glimmen unverändert blieben.«

Diese Verhältnisse fanden lange Zeit keine weitere Beachtung. Allgemeines Interesse erregten sie erst, als sie in den fünfziger Jahren bei den Entladungen des Rühmkorff-

1) Pogg. Ann. Bd 48, S. 430.

schen Apparates durch die gasverdünnten Röhren so auffallend wiederkehrten.

7. Kein Medium ist für die Beobachtung derselben geeigneter, als die Luft, oder richtiger das Stickgas, von dessen Theilchen bekanntlich das Licht des Funkens in der Luft hauptsächlich herrührt. Hier besitzen nämlich negatives und positives Licht stets sehr verschiedene Farben, ersteres ist blau, letzteres rothgelb, während die übrigen Gase auf der ganzen Strombahn mit demselben Lichte gewöhnlich glühen.

Das negative Licht der Luft unterscheidet sich noch durch eine andere Eigenthümlichkeit von dem positiven. Es erregt, wenn seine Temperatur sehr hoch wird, lebhaftes Fluorescenz auf der Oberfläche des Gases, welches von ihm berührt wird, während das positive Licht dieses Mediums dieselbe nicht veranlaßt. Das gewöhnliche Glas leuchtet alsdann bekanntlich mit gelbgrüner, das bleihaltige mit blauer Farbe.

Bei der folgenden Schilderung der Verhältnisse, welche die elektrische Entladung veranlaßt, werden wir als Medium die Luft voraussetzen, wenngleich dieselben allen Gasen angehören.

8. Die drei Theile, das positive Licht, der dunkle Raum, das negative Glimmlicht treten bei jeder Dichtigkeit des Mediums auf, wenn die elektrische Entladung eine meßbare Dauer annimmt. Bei gewöhnlichem Drucke bedeckt in der Lichthülle, welche dem momentanen Blitze des Induktionsapparates folgt, das blaue Glimmlicht auf der Oberfläche der Kathode nur ein Fleckchen, dessen Größe wenig vom Querschnitt der Hülle verschieden ist, und man muß mit Neef und Du Moncel eine Vergrößerung zu Hilfe nehmen, um zwischen den verschiedenfarbigen Lichtern den dunklen Raum zu entdecken. Je weiter die Verdünnung des Gases voranschreitet, über eine desto größere Fläche der Kathode dehnt dieselbe Entladung ihr Glimmlicht aus. Es vergrößert sich besonders schnell, wenn die Spannkraft unter 2^{mm} gesunken ist. Als in der Axe einer 60^{mm} weiten

Glasröhre ein 82^{cm} langer Draht als Kathode befestigt war (Fig. 2 Taf. I), nahm das Glimmen, das stets an dem der Anode nächsten Ende beginnt, die ganze Länge bereits bei einer Spannkraft der Luft ein, die noch $\frac{1}{3}$ ^{mm} betrug. Man wird die Oberfläche eines beliebig langen Drahtes damit umhüllt sehen, wenn die Verdünnung hinreichend weit und der Durchmesser der Röhre groß genug ¹⁾ genommen wird.

9. Das Glimmlicht dehnt sich mit der Abnahme der Dichtigkeit nicht allein über die Oberfläche der Kathode, sondern auch in dem umgebenden Raume weiter aus. Die Dicke der blauen Hülle, welche den negativen Pol umfaßt, nimmt wieder besonders schnell zu, wenn die Spannkraft unter 2^{mm} gefallen ist, und füllt bei den äußersten Verdünnungen die weitesten Röhren aus.

Bei derselben Dichte des Mediums erstreckt sich das Glimmlicht um so weiter von der Kathode, je kleiner die Oberfläche derselben ist. Gleichzeitig wachsen die Spannungen, welche auf den Elektroden die nämliche Entladung erzeugt und die Fluorescenz des Glases stellt sich lebhafter ein. Um dieses Verhalten zu übersehen, befestigt man zwei gleiche cylindrische Röhren, welche verschieden lange drahtförmige Kathoden in ihrer Axe enthalten, an der Pumpe und schaltet sie hinter einander in denselben Induktionsstrom bei solchen Verdünnungen, daß beide Kathoden ganz vom Glimmlicht bedeckt sind. Besonders lehrreich wird dieser Versuch, wenn man die freie Oberfläche des einen Drahtes durch Einsenken in sein Haarröhrchen auf den letzten Querschnitt reducirt und so annähernd eine punktförmige Kathode herstellt. Es entsteht um dieselbe eine schöne blaue Halbkugel von Glimmlicht, deren Radius bei einer Spannkraft der Luft, bei welcher die Hülle einer ausgedehnten Kathode noch eine kaum meßbare Dicke besitzt, bereits über 1^{cm} beträgt und sehr rasch mit der Abnahme der Dichte wächst. So lange er noch klein ist, bleibt das negative Licht vom positiven durch einen dunklen Raum getrennt. Dieser verschwindet jedoch und eine Berührung der bei-

1) Die Nothwendigkeit dieser Bedingung wird der vierte Paragraph zeigen.

den Lichter tritt ein, wenn ersteres sich sehr ausgebreitet hat.

10. Jeder feste oder flüssige Körper, er sey Isolator oder Leiter, welcher vor der Kathode sich befindet, begränzt das Glimmlicht, welches zwischen ihm und letzterer liegt; es findet keine Abbiegung aus der geraden Richtung statt.

Wählt man eine rechtwinklig gebogene Röhre (Fig. 3 Taf. I), deren beide Schenkel sehr verschiedene Längen besitzen, und befestigt an den Enden zwei gleiche punktförmige Elektroden, so durchfluthet bei hinreichender Verdünnung das negative Licht, wenn b Kathode ist, den ganzen langen Schenkel. Es bleibt dagegen auf den kurzen beschränkt und vermag der Krümmung der Röhre nicht zu folgen, wenn a den negativen Pol abgiebt. Am deutlichsten sieht man die geradlinige Fortpflanzung des Glimmens, wenn dasselbe von einer punktförmigen Kathode ausgeht und bei gröfserer Länge die Oberfläche des Glases zum Fluoresciren bringt. Befindet sich unter solchen Verhältnissen irgend ein Gegenstand in dem mit Glimmlicht erfüllten Raume, so wirft er einen scharfen Schatten auf die fluorescirende Wand, indem er eben den Lichtkegel, der von der Kathode als Spitze um seine Oberfläche geht, davon ausschließt.

Wir werden daher im Folgenden von den geradlinigen Bahnen oder den Strahlen des Glimmens sprechen und jeden Punkt der Kathode als Spitze eines Strahlenkegels annehmen.

In jeder längeren cylindrischen Röhre, welche in der Axe die punktförmige Kathode enthält, werden die Strahlen, je mehr sie von der Axenrichtung abweichen, desto früher von den Wänden begränzt. Es bleibt so in gröfserer Entfernung von der Kathode bei hinreichender Verdünnung ein Bündel annähernd paralleler Strahlen des Glimmlichtes übrig, das uns später von Nutzen seyn wird.

11. Geschieht die Ausbreitung des Glimmens von den Punkten der Kathode geradlinig, so mufs sie unabhängig von der Richtung des positiven Lichtes seyn. Diefs sieht

man sehr deutlich, wenn die punktförmige Kathode von der Anode abgewendet ist.

Ein Haarröhrchen (*b*), welches einen Draht umhüllt und nur den letzten Querschnitt desselben unbedeckt liefs, wurde im rechten Winkel gebogen und, wie Fig. 4 Taf. I zeigt, in der Mitte einer weiten Röhre eingekittet. Eine zweite punktförmige Elektrode (*a*) war an dem vom Querschnitte (*b*) abgewandten Ende befestigt. Ist (*b*) Kathode, so fluthen von dem Querschnitte die Glimmstrahlen mit der Abnahme der Dichte immer weiter durch den Raum *bc*, entfernen sich also immer mehr von der Anode und dem positiven Lichte auf der Strecke *ab*. Der Gegensatz zwischen der Fortpflanzung des negativen und positiven Lichtes tritt recht schlagend hervor, wenn man die Rollen der beiden Elektroden wechselt, *b* zur Anode und *a* zur Kathode macht. Jetzt krümmt sich sogleich das rothe positive Licht unmittelbar hinter dem Querschnitte *b* und nimmt die Richtung auf *a*. Das negative Licht von *a* fluthet dagegen geradlinig fort und geht bei gröfserer Verdünnung über *b* beliebig hinaus, unbekümmert, dafs es hier die Anode kreuzt. Letzteres erfolgt auch, wenn die Oberfläche des Drahtes (*b*) ganz unbedeckt ist. Ja wenn dem negativen Querschnitte die Anode als langer Draht in der Axe der Röhre gegenüberliegt (Fig. 5 Taf. I), fluthet der Büschel trotz der Gegenwart des positiven Poles durch den Raum *ca*.

12. Das Glimmlicht erscheint auf der Strecke, die es von der Kathode aus durchfluthet, nicht gleichartig, sondern besteht bekanntlich aus drei Schichten, welche der negativen Oberfläche parallel laufen und durch ihre verschiedene Leuchtkraft vom Auge erkannt werden. Während die Zahl der Schichten im positiven Lichte nach den Dimensionen und der Gestalt des Behälters, der Dichte und Natur des Mediums sehr veränderlich ist, bleibt sie beim negativen Lichte unter allen Umständen constant. Ein schmaler, manchmal schwierig wahrnehmbarer, heller Saum umgiebt unmittelbar die Kathode. Auf denselben folgt eine dickere, weniger leuchtende und daher durchsichtige Schicht, die sich

wieder von der letzten hellern und ausgedehntesten bestimmt abhebt. Mit der Verringerung der Gasdichtigkeit wird die Dicke dieser Schichten stetig gröfser. Ebenso wächst sie bei derselben Dichte mit der Intensität des Stromes.

§. 3.

13. Das Glimmen ist offenbar der Prozeß, wodurch der Uebergang des Stromes aus den Theilchen des gasförmigen Mediums in die der festen oder flüssigen Kathode vermittelt wird. Wenn wir den Draht, welcher für letztere bestimmt ist, aus zwei oder mehreren Stücken wählen und, wie Fig. 6 Taf. I zeigt, die Vereinigung derselben erst außerhalb der Röhre vollziehen, so können wir aus den Stromintensitäten in den äußern Verbindungsdrähten *bm* und *cm* erfahren, wie jedes Stück der Kathode an der Aufnahme des Gesamtstromes sich theiligt.

14. Für diese und die folgenden Bestimmungen wurde in die Bahn *bm* mittelst des Rheostaten und geeigneter Rollen ein solcher Widerstand eingeschaltet, daß der Strom, welchen der Draht eines empfindlichen Galvanometers davon abzweigte, eine passende Ablenkung der Doppelnadel bewirkte. Der hierzu nöthige Widerstand (*r'*) ist gegen denjenigen des gasförmigen Mediums so klein, daß er keinen bemerkbaren Einfluß auf die Theilung des Gesamtstromes ausübt. Denn um die Ablenkung wahrnehmbar zu verringern, mußte neben den abgezweigten Widerstand mehr wie das Tausendfache desselben in einen der beiden Theilstrome *bm* oder *cm* eingeschaltet werden. Bezeichnet *R* den Widerstand des Galvanometerdrahtes und *I* die Intensität des Stromes in demselben, so ist die Intensität des Stromes, welchen das Stück *b* der Kathode aufgenommen hat:

$$I \left(\frac{r' + R}{r'} \right).$$

Verfährt man in derselben Weise für die Bahn *cm* und bedeutet *r''* wieder den Widerstand, aus welchem der Galvanometerdraht den Strom abzweigt, welcher dieselbe Ablenkung giebt, so wird die Intensität des Stromes in *cm*:

$$I \left(\frac{r'' + R}{r''} \right) \text{ seyn.}$$

Das Verhältniß der Ströme, welche in die Theile der Kathode b und c treten, ist daher: $\frac{\frac{r' + R}{r'}}{\frac{r'' + R}{r''}}$ oder nahezu $\frac{r'}{r''}$,

indem der Widerstand des langen und dünnen Galvanometerdrahtes gewöhnlich mehr als tausendmal gröfser, wie r' und r'' , war. ¹⁾

Der inducirte Strom, welchen eine einmalige Oeffnung des inducirenden erzeugt, genügt für das beschriebene Verfahren nicht. Durch den Foucault'schen Unterbrecher, den ein besonderes galvanisches Element in Thätigkeit setzt, muß in bekannter Weise eine Reihe von Induktionströmen gewonnen und durch die Röhre geleitet werden. In die Bahn des inducirenden Stromes war eine Tangentenboussole eingeschaltet. Die Nadel derselben erlangt zwar keine feste Ablenkung, weil der Stift des Unterbrechers nicht genau dieselbe Zeit jedesmal mit dem Quecksilber in Berührung bleibt. Allein es läßt sich leicht bewirken, daß sie um dieselbe mittlere Lage fortwährend oscillirt. Dann erscheint die Ablenkung, welche die Doppelnadel des Galvanometers durch den abgezweigten Theil der Induktionsströme erhält, ganz fest und zeigt, wie die mittlere Intensität der letzteren constant bleibt.

Um diese Beständigkeit zu erzielen, darf das Quecksilber des Unterbrechers durch die Oeffnungsfunken noch nicht zu sehr zerstiebt und in den darüber befindlichen Alkohol übergegangen seyn. Nach längerer Benutzung sind daher beide Flüssigkeiten durch frische zu ersetzen. Auch habe ich es zweckmäfsig gefunden, den gewöhnlichen Aethyl-Alkohol mit dem weniger flüchtigen Amyl-Alkohol zu vertauschen. Der Unterbrecher darf durch die oscillirende Bewegung, in welche er geräth, nicht abwärts rücken und muß fest eingeklemmt seyn.

- 1) Steht ein empfindliches Spiegelgalvanometer zur Verfügung, so wird man denselben Widerstand in die beiden Bahnen einschalten und die beiden Ablenkungen, welche die daraus abgezweigten Ströme erzeugen, beobachten. Das Verhältniß derselben ist das der gesuchten Stromintensitäten.

Es liegt in der Natur der Verhältnisse, daß diese Bestimmungen nicht denjenigen Grad der Genauigkeit besitzen, welcher bei Benutzung von continuirlichen galvanischen Strömen erreichbar ist. Derselbe genügt jedoch, um über eine Menge wichtiger Fragen Auskunft zu erhalten.

Der Induktionsstrom, welcher beim Schließen des galvanischen entsteht, war stets von der Röhre durch Einschaltung einer dünnen Luftschicht abgehalten, und alle Verbindungen der verschiedenen Drähte wurden durch Klemmschrauben bewirkt.

15. Die Messungen, welchen die Stromintensitäten auf diese Weise unterworfen wurden, lehren, daß die Drähte *b* und *c* (Fig. 6 Taf. I), sobald sie vom Glimmlicht gleichmäßig überzogen sind, nahezu proportional ihren Längen den Strom aufnehmen. Erst bei Spannkraften der gasförmigen Medien, welche kleiner, als 2^{mm} sind, beginnt dieses Verhalten und bleibt bei weiterer Verdünnung bestehen, wenn die Röhre, welche die Kathode umgiebt, einen hinreichend großen Durchmesser hat. Der Querschnitt, welchen der Strom an der Kathode annimmt, wird daher sehr groß gegen denjenigen, welcher in dem mit positivem Lichte erfüllten Theile der Röhre besteht. Da trotz dieser geringen Stromdichtigkeit das Gas um die Kathode so stark erhitzt wird, so müssen daselbst sich Widerstände bilden, gegen welche die das Auftreten des positiven Lichtes bedingenden klein sind. Wo die letzteren bestehen, vermag der Strom bei einer so geringen Dichtigkeit, wie sie an der Kathode ist, das Gas nicht soweit zu erhitzen, daß Selbstleuchten eintritt. Diefes lehrt der dunkle Raum, welcher zwischen dem positiven und negativen Lichte auftritt, also an der Stelle, wo ersteres den Querschnitt des letzteren annimmt, erscheint. Es begreift sich auch dadurch, wie das Stück des negativen Drahtes, welches weiter von der Anode absteht, bei gleicher Oberfläche annähernd denselben Stromtheil aufnehmen kann. Denn der Widerstand, welchen die Leitung von dem nähern zu dem entfernteren Stücke bietet, ist gering gegen denjenigen, welchen der Uebergang in die Kathode bereitet.

Eine schöne Bestätigung findet diese Auffassung in einer Erscheinung, welche stets eintritt, wenn die beiden Stücke der Kathode durch einen längern Zwischenraum in der Röhre von einander getrennt sind (Fig. 7 Taf. I). Sobald auf dem entfernten Drahte *c* das blaue Glimmlicht sich einstellt, füllt sich der Abstand *bc* mit rothgelbem positivem Lichte, das in engern Röhren ebenso regelmässig geschichtet ist, wie dasjenige, welches zwischen der Anode (*a*) und dem nächsten Theile der Kathode (*b*) liegt, nur weniger hell leuchtet. Dieses positive Licht der Strecke *bc* bleibt auf beiden Seiten durch einen dunklen Raum von dem benachbarten Glimmlichte getrennt. Derselbe ist an dem Glimmlicht um *b* kleiner, wie an demjenigen um *c*. Wo also der Strom aus dem großen Querschnitte, den er um die Kathode *b* annimmt, in den kleinen der cylindrischen Röhre zurückgekehrt ist, kommt der Gas wieder zum Selbstleuchten, das natürlich um so schwächer, wie dasjenige der Strecke *ab*, erscheint, je grösser der Theil des Stromes ist, den *b* bereits aufgenommen hat. Dieselbe Erscheinung kann man auch in jeder cylindrischen Röhre mit einer längern drahtförmigen Kathode hervorrufen, wenn man den mittlern Theil der letzten mit einem Isolator, einer anliegenden Glasröhre, bedeckt (Fig. 8 Taf. I). Hier tritt dann das rothgelbe geschichtete positive Licht auf, wenn die unbedeckten Oberflächen mit blauem Glimmlichte sich überzogen haben.

16. Schaltet man zwei Röhren neben einander in den Induktionsstrom (Fig. 9 Taf. I), so gelingt es bei grösserer Dichtigkeit des gasförmigen Mediums nicht, die Entladung gleichzeitig in beiden zu erhalten, wie gleich man auch die Elektroden, ihren Abstand, die Weite der Röhren und die Spannkraft desselben Gases herzustellen sucht. Stets geht der Strom durch eine Röhre allein und erscheint, wenn die Gleichheit möglichst erreicht ist, bald in der einen, bald in der andern.

Ist aber die Verdünnung in beiden Röhren so groß geworden, dass der negative Draht auf einer Länge, welche grösser ist, wie die beiden benutzten zusammen, sich mit Glimmlicht bedecken würde, so füllen von da an beide

Röhren sich gleichzeitig mit Licht. Die Theilung des Stromes erfolgt bei diesen geringen Dichtigkeiten des Mediums, selbst wenn große Unterschiede in der Beschaffenheit der Röhren bestehen. Es läßt sich daher jetzt durch die Messung der Stromstärken in den beiden Zweigen der Einflüsse jener Verschiedenheiten auf die Leitung erkennen.

17. Ich beginne mit demjenigen, welchen die Länge der negativen Drähte besitzt. Damit der Leser ein Urtheil über diese Messungen gewinnt, will ich hier die Zahlen vollständig mittheilen.

Die beiden Glasröhren waren aus demselben, annähernd cylindrischen Stücke von 46^{mm} Durchmesser hergestellt. Eine größere Weite wäre noch zweckmäßiger gewesen.) Zwei Stücke desselben Platindrahtes von $\frac{2}{3}$ ^{mm} Durchmesser, von welchen das eine 26^{mm},5, das andere 103^{mm} aus seinem Haarröhrchen hervorragte, deren freie Oberflächen sich daher wie 1:3,87 verhielten, waren in gleichen Abständen (20^{mm}) den gleich langen und gleich dicken Anoden gegenüber aufgestellt. Die Röhren enthielten Wasserstoffgas und die Bestimmungen wurden zuerst bei der Spannkraft 1,35^{mm} vorgenommen. Zwei große Bunsen'sche Elemente lieferten den inducirenden Strom, der während der Thätigkeit des Foucault'schen Unterbrechers die Nadel der Tangentenboussole um 41° oscilliren liefs. Um von dem Theile des Induktionsstromes, der die Röhre mit langer Kathode durchfloß, einen Zweigstrom durch den Draht des Galvanometers abzutrennen, welcher der Doppelnadel desselben die Ablenkung 10° gab, mußten 2,38^{cm} des Platindrahtes meines Rheostaten eingeschaltet und abgezweigt werden. Um dieselbe Ablenkung 10° des Galvanometers bei dem Strome, welchen die Röhre mit kurzer Kathode leitete, zu erhalten, war dagegen die Länge 2,163^{cm} nöthig. Daher erhalten sich die Stromintensitäten in den beiden Röhren wie $\frac{163}{38} = 4,29$.

Statt der Ablenkung 10° des Galvanometers wurde diejenige von 20° gewählt. Um dieselbe bei dem Strome der Röhre mit langer Kathode zu gewinnen, mußte der Galva-

nometerdraht $2,92^{\text{cm}}$ des Rheostaten umfassen. Für denselben Effekt war im Strome der Röhre mit kurzer Kathode der Widerstand $2,384^{\text{cm}}$ nöthig. Das Verhältniß der beiden Stromstärken ist $\frac{384}{92} = 4,17$.

Endlich wurde die Ablenkung 30° für die Nadel des Galvanometers gewählt. Hierzu war in dem Zweige, welcher die Röhre mit langer Kathode enthielt, der Widerstand $2,153^{\text{cm}}$ und in dem Zweige mit kurzer Kathode der Widerstand $2,653^{\text{cm}}$ nöthig. Das Verhältniß der Stromstärken ist $\frac{653}{153} = 4,27$.

Der inducirende Strom wurde von drei Bunsen'schen Elementen erzeugt und eine Ablenkung der Tangentenboussole von 52° erhalten. Für die Ablenkung 20° des Galvanometers bedurfte

der Strom der langen Kathode des Widerstandes	$2,53^{\text{cm}}$	und
„ „ „ kurzen „ „ „	$2,224^{\text{cm}}$	•
	Verhältniß der Intensitäten	$4,23^{\text{cm}}$.

Für die Ablenkung 30° des Galvanometers bedurfte	
der Strom der langen Kathode des Widerstandes	$2,88^{\text{cm}}$ und
„ „ „ kurzen „ „ „	$2,382^{\text{cm}}$
	Verhältniß der Intensitäten $4,33^{\text{cm}}$.

Das Wasserstoffgas wurde auf ungefähr die halbe Spannkraft nämlich $0,72^{\text{mm}}$ verdünnt.

Zwei Bunsen'sche Elemente lieferten den inducirenden Strom. Für die Ablenkung 20° des Galvanometers bedurfte

der Strom der langen Kathode des Widerstandes	$2,100^{\text{cm}}$ u.
„ „ „ kurzen „ „ „	$2,422^{\text{cm}}$
	Verhältniß der Intensitäten $4,22^{\text{cm}}$.

Für die Ablenkung 30° des Galvanometers bedurfte	
der Strom der langen Kathode des Widerstandes	$2,166^{\text{cm}}$ u.
„ „ „ kurzen „ „ „	$2,701^{\text{cm}}$
	Verhältniß der Intensitäten $4,22^{\text{cm}}$.

Ganz analoge Verhältnisse wurden mit Stickgas und drahtförmigen Kathoden von Aluminium, deren Oberflächen-

verhältniß 5,3 war, gewonnen. In den beiden Röhren, welche dieselbe Spannungsdifferenz auf den Elektroden besitzen, sind die negativen Lichthüllen, sowohl was die Helligkeit, wie die Dicke betrifft, gleich, während, wie bereits No. 9 hervorgehoben wurde, beträchtliche Unterschiede in dieser Hinsicht auftreten, wenn sie hinter einander, oder jede Röhre einzeln in die Bahn derselben Entladung eingeschaltet werden, und die Leitung bei verschiedenen Spannungsdifferenzen stattfindet.

Bei den grofsen Verdünnungen erfolgte die Theilung des Stromes nahezu im Verhältniß der Flächen, welche das negative Licht bedeckt. Das Ergebniß, welches die Röhre (Fig. 6 Taf. I) bereits geliefert hat, wird daher hier wieder gewonnen. Der Widerstand, welchen die Strecke von der Anode bis zum Glimmlichte bereitet, muß klein seyn gegen denjenigen, der an der Kathode besteht.

* 18. Der Einfluß, den die Gröfse der negativen Polfläche auf die Leitung des Induktionsstromes besitzt, und den Gauguin zuerst bemerkte, tritt bei dem benutzten Verfahren am deutlichsten auf. Viel kleiner erscheint derselbe, wenn man die Röhren einzeln in die Bahn schaltet und aus der Abnahme der Intensität den Widerstand, welchen jede bereitet, bestimmt.

So gab eine Röhre von 46^{mm} Durchmesser, welche Wasserstoff von 0^{mm},6 Spannkraft und zwei gleich dicke Aluminiumdrähte von den Längen 85^{mm} und 20^{mm} in dem Abstände von 29^{mm} enthält, folgende Resultate. Als ein Element den Rühmkorff'schen Apparat erregte, verhielten sich die Intensitäten des inducirten Stromes, je nachdem der lange oder kurze Draht als Kathode diente, wie 1,367 : 1. Um dieselben Stromstärken nach Entfernung der Röhre zu erhalten, mußten von einer Lösung Zinkvitriol, welche in einem capillaren Cylinder zwischen amalgamirten Zinkdrähten sich befand, Längen eingeschaltet werden, welche 193 und 347^{mm} betrugen. Derselbe Versuch wurde mit stärkern Induktionsströmen wiederholt, und die Ergebnisse sind in der Tabelle vereinigt.

Zahl der Elemente	1.	2.	3.	
Intensität des inducirten Stromes	1	2,603	4,132	wenn die Kathode 20 ^{mm} lang war
	1,367	3,55	5,68	wenn die Kathode 85 ^{mm} „ „
Widerstand	347	250	225	wenn die Kathode 20 ^{mm} „ „
	193	145	122	wenn die Kathode 85 ^{mm} „ „
Verhältniß der Widerstände	1,746	1,724	1,704	

Hier ist daher das Verhältniß der Widerstände bloß 1,75 bis 1,7, während dasjenige der negativen Polflächen 4,18 beträgt.

19. Es ist nicht schwer, über die Ursachen dieser so
 • verschiedenen Resultate sich wenigstens im Allgemeinen Rechenschaft zu geben. Der Widerstand eines den Induktionsstrom leitenden Gases bleibt während der Dauer desselben nicht, wie derjenige eines Metalles oder eines Elektrolyten, constant, sondern ist in jedem Momente ein anderer. Im Anfange der Entladung bei niedriger Temperatur fast unendlich, nimmt er durch die Wärmeentwicklung rasch ab und wird um so kleiner, je höher die Temperatur ist, welche der Strom erzeugt. Man kann den Widerstand der Zinkvitriollösung, welcher dieselbe Schwächung des Induktionsstromes bewirkt, als den mittleren des Gases für die Dauer der Entladung ansehen, vorausgesetzt, daß keine elektromotorischen Gegenkräfte in demselben auftreten. Dieser mittlere Widerstand ist, wie die Zahlen der Tabelle zeigen, von der Intensität des Stromes abhängig und zwar um so kleiner, je größer letztere wird, je höher eben die Temperatur steigt.

Halten wir dieses fest, so begreifen wir, wie die beiden Methoden so verschiedene Ergebnisse liefern müssen. Liegen nämlich die Röhren einzeln in der Bahn des Induktionsstromes, so wird in derjenigen mit kleiner Kathode das Gas um letztere bedeutend stärker erhitzt, da eine kleinere Masse leitet. In Folge davon ist ihr negatives Licht

heller und dehnt sich weiter in den umgebenden Raum aus. Ihr mittlerer Widerstand muß gegen denjenigen der Röhre mit längerer Kathode kleiner ausfallen, als wenn die Temperaturen die nämlichen sind.

Liegen die Röhren neben einander, so ist der Vortheil, wenn auch in viel geringerem Mafse, auf der Seite der grofsen Kathode. Indem das negative Licht hier ausgedehnter auftritt, ist die Abkühlung durch die kalte Umgebung relativ schwächer, wie bei der kleinern Kathode. Die Röhre mit langer Kathode zweigt einen Theil des Gesamtstromes ab, der noch etwas mehr beträgt, als das Verhältnifs der Oberflächen fordert; statt des letztern 3,87 ergab sich in den obigen Versuchen die Zahl 4,25.

20. Die Theilung des Gesamtstromes zwischen den beiden Röhren tritt noch ein, wenn die negativen Flächen um das Hundertfache verschieden sind. So combinirte ich zwei in allen Beziehungen gleiche Röhren mit verdünnter Luft, welche nur von einander darin abwichen, dafs die Kathode der einen ein 26^{mm} langer und 1½^{mm} dicker Aluminiumdraht war, während diejenige der andern blofs aus dem Querschnitte eines Stückes desselben Drahtes bestand. In der letzten Röhre erschien allein auf diesem Querschnitte Licht, nämlich eine schwache blaue Flamme; sonst blieb sie ganz dunkel und besafs selbst an der Anode kein rothes positives Licht. Der Contrast im Leuchten war daher sehr grofs für die beiden Röhren. Demselben entsprach der Unterschied in den Stromstärken, der hier bedeutend den der negativen Flächen übertraf und bei wachsender Verdünnung zunahm.

Dafs die Abkühlung durch die kalte Umgebung einwirkt, zeigte sich sehr deutlich, als der Versuch eine kleine Modification erlitt. Da es nämlich, wie wir finden werden, nicht gestattet ist, die Fläche des ebenen Querschnittes mit einer gleich grofsen des Cylinders als identisch in Bezug auf die Entwicklung des negativen Lichtes zu betrachten, so bedeckte ich, um zwei in der Länge sehr verschiedene Cylinderflächen als Kathoden zu erhalten, wie Fig. 10 Taf. I zeigt, auch die Enden der Aluminiumdrähte mit Glaskuppen.

Von dem einen Drahte blieb bloß eine Länge von $2\frac{1}{2}^{\text{mm}}$, von dem andern eine solche von 101^{mm} frei. Das Verhältniß der Oberflächen war daher 40,4. Obgleich dasselbe geringer war, wie im vorigen Falle, entstand dennoch kein negatives Licht auf der kleinen Fläche und kein Strom zweigte sich in die Röhre derselben ab, offenbar, weil die nahen Glasmassen zu abkühlend wirkten. Es versteht sich von selbst, daß diese Röhre, dem Strome allein unterworfen, einen intensiv leuchtenden Ring negativen Lichtes erhielt, wie ja auch diejenige, welche den Querschnitt als Kathode besitzt, unter diesen Umständen sich mit hellem Lichte füllt. Die mittleren Widerstände derselben sind jetzt zwar beträchtlich kleiner, wie derjenige der Röhre mit ausgedehntem negativen Pole, aber lange nicht im Verhältnisse der Flächen.

21. Aufser der Abkühlung giebt es noch einen andern Umstand, welcher die Intensität des Zweigstromes in der Röhre mit kleiner Kathode weniger betragen läßt, als das Längen-Verhältniß der negativen Drähte fordert. Es ist nämlich der Widerstand der positiven Strombahn bei der grossen Verdünnung zwar klein gegen denjenigen an der Kathode, aber doch nicht unendlich klein. In der Röhre mit kurzem Drahte ist er nothwendig gröfser, wie in derjenigen mit dem langen, da die geringere Intensität des Stromes dort eine niedrigere Temperatur erzeugt.

Nennen wir die Widerstände in der Röhre mit langer Kathode r'_p u. r'_n und die in der anderen: r''_p u. r''_n , so ist das Verhältniß der Intensitäten der Zweigströme: $\frac{i'}{i''} = \frac{r''_p + r''_n}{r'_p + r'_n}$. Soll dasselbe mit $\frac{r''_n}{r'_n}$, welches, von der Abkühlung abgesehen, das umgekehrte der Längen der negativen Drähte wäre, zusammenfallen, so müßte $\frac{r''_p}{r'_p} = \frac{r''_n}{r'_n}$ seyn. Es wird jedoch meist $\frac{r''_p}{r'_p} > \frac{r''_n}{r'_n}$ seyn, da die Wärmeentwicklung dem Quadrate der Stromstärke proportional geht, und daher auch $\frac{i'}{i''} > \frac{r''_n}{r'_n}$ erscheinen.

Bei dieser Erörterung über die Intensitäten der Zweigströme brauchten bloß die Widerstände berücksichtigt zu werden. Treten elektromotorische Gegenkräfte auf, so sind sie in beiden Röhren dieselben und ohne Einfluss auf die Theilung.

22. Der räthselhafte Widerstand an der Kathode ist durch Verhältnisse bedingt, die nicht allein unmittelbar an der Oberfläche derselben ihren Sitz haben, sondern sich, wie die Wärmewirkung zeigt, über die ganze Umgebung erstrecken. Nur in dem Falle können daher diese Widerstände proportional den Größen der negativen Flächen sich zeigen, wenn auch die vom Glimmlichte erfüllten Räume in demselben Verhältnisse stehen. Die gleich dicken und ungleich langen Drähte erfüllten diese Bedingung, wenn wir von ihren Endflächen absehen. Sind die negativen Flächen in Gestalt und Krümmung verschieden, so müssen bei gleicher GröÙe die Widerstände an denselben verschieden ausfallen.

Ich wählte als Kathoden zwei gleich lange Cylinder von Aluminium, deren Durchmesser 1,625^{mm} und 10,375^{mm} betragen und deren Endflächen und Verbindungsdrähte mit Glas bedeckt waren. Ihre freien Oberflächen hatten daher das Verhältniß 6,385. Sie befanden sich in gleich weiten (10^{cm}) Glasgefäßen mit Wasserstoff in gleichen und kleinen Entfernungen den gleichen positiven Drähten gegenüber. Die Widerstände dieser beiden Behälter, die neben einander dem Induktionsstrom unterworfen wurden, standen bei Spannkraften, welche kleiner als 1^{mm} waren, zu einander in einem Verhältnisse, welches sich ziemlich constant um die Zahl 3 hielt, obgleich die benutzten galvanischen Elemente zwischen 1 und 3 variierten und die Spannkraften bis $\frac{1}{100}$ ^{mm} vermindert wurden.

Als dagegen dieselben Cylinder einen galvanoplastischen Ueberzug von Kupfer erhalten hatten, und das Glimmlicht dieses Metall auf den Glaswandungen absetzte, war das Verhältniß mit der Dichte des Wasserstoffgases sehr veränderlich.

Noch verwickelter werden die Beziehungen, wenn die negativen Flächen auch der Gestalt nach verschieden sind. Die Bestimmungen haben auf dem jetzigen Standpunkte kein Interesse, da uns die Mittel, sie zu interpretiren, noch vollständig fehlen.

23. Die Folgerung, welche wir zogen, dafs der Widerstand des positiven Lichtes bei den grofsen Verdünnungen gegen denjenigen, den die Umgebung der Kathode bereitet, klein ist, läfst sich leicht direkt als richtig nachweisen. Stellt man nämlich in zwei gleich weiten Röhren gleiche Elektroden in sehr ungleichen Abständen auf, erhält also das positive Licht eine sehr verschiedene Länge in denselben, so nähert sich das Verhältnifs, in welchem der Induktionsstrom sich zwischen beiden verzweigt, mit wachsender Verdünnung immer mehr der Einheit.

In den beiden mit Wasserstoff gefüllten Röhren von 46^{mm} Durchmesser befanden sich 26^{mm} lange Stücke desselben Platindrahtes als Kathoden in den Entfernungen 12^{mm} und 146^{mm} von den gleichen Anoden. Der Induktionsstrom, den zwei Elemente erregten, ging, so lange die Spannkraft des Wasserstoffs gröfser als 4^{mm} war, nur durch den kleinen Abstand der Elektroden. Von da an, bis zur Spannkraft von 2^{mm}, vertheilte er sich zwar meistens zwischen beiden Röhren, doch intermittirte noch zuweilen die Entladung in dem grofsen Abstände. Die Bestimmungen der Stromstärken wurden daher erst unterhalb dieser Gränze vorgenommen. Die kleine Tabelle enthält die gefundenen Verhältnisse, nach denen sich der Induktionsstrom zwischen die Röhre mit kurzem und langem Abstände der Elektroden bei den angegebenen Spannkraften verzweigte:

Spannkraft des Wasserstoffs	Verhältnifs der Stromstärken
1,85 ^{mm}	1,65
1 ^{mm}	1,215
0,55 ^{mm}	1,034
0,25 ^{mm}	1,049
0,1 ^{mm}	1,039.

Das Verhältniß wird daher von der Spannkraft $0,55^{\text{mm}}$ an constant, indem die geringen Unterschiede innerhalb der Fehlergrößen der Messungen liegen. Die kleine Abweichung von der Einheit ist nicht von dem Widerstande des positiven Lichtes, sondern von der Ungleichheit der Kathoden bedingt. Denn als die Abstände derselben Elektroden gleich genommen wurden, fand sich als Intensitätsverhältniß der Theilströme bei der Spannkraft des Wasserstoffs von $1,55^{\text{mm}}$ die Zahl 1,034 wieder.

24. Nimmt man den Abstand der Anode von der Kathode klein, so wird bei Spannkraften, welche weniger als 1^{mm} betragen, ein gasförmiges Medium wesentlich durch das Verhalten seiner Kathode den Strom schwächen; der Widerstand des positiven Lichtes darf unberücksichtigt bleiben gegenüber demjenigen, der in ihrer Umgebung auftritt, und den wir den Widerstand des Glimmlichtes nennen wollen. Hat das negative Licht die Oberfläche einer gegebenen Kathode vollständig überzogen, und wird die Verdünnung fortgesetzt, so wächst der Widerstand, den es dem Strome bereitet, rascher, als letztere voranschreitet.

Für diese Bestimmungen wurden zwei gleiche ellipsoidische Gefäße, welche die Gestalt und nahezu dasselbe Volumen, wie der Quecksilberbehälter meines Aspirators, besaßen (Fig. 11 Taf. I), neben einander in den Strom gebracht. Ihre große Axe war 20^{cm} , die kleine 10^{cm} lang. Als Elektroden dienten Aluminiumdrähte; die negativen ragten 72^{mm} , die positiven 20^{mm} aus ihren Haarröhrchen hervor, und der Abstand ihrer Enden betrug 20^{mm} .

Aluminium wurde als negatives Metall gewählt, weil es bekanntlich allein vom Glimmlichte nicht verflüchtigt wird und die umhüllende Gasmasse nicht ändert. Sonst steht es dem Platin für unsere Zwecke entschieden nach. Bei zwei gleich langen Stücken desselben Aluminiumdrahtes, die unter den nämlichen Verhältnissen als Kathoden dienen, zeigen sich nämlich nicht nur größere Differenzen in den Widerständen, als sie beim Platin vorkommen, sondern diese Unterschiede sind auch mit der Intensität und Dauer des

Stromes veränderlich. Die Oberfläche des Aluminiums wird vom Glimmlichte aufgelockert und dadurch ungleichwerthig gemacht. Fast immer bedecken sich Drähte dieses Metalles, welche in einem verdünnten Medium längere Zeit als Kathoden gedient haben, auf größern oder kleinern Strecken der Oberfläche mit weißen Haaren von Thonerde, wenn die Luft, nachdem der Strom schon lange unterbrochen gewesen ist, zugelassen wird. Diese Oxydirbarkeit bei niederer Temperatur besitzt bekanntlich das feinertheilte Metall. Sie zeigt sich niemals, wenn das Aluminium Anode gewesen ist.

Die beiden ellipsoidischen Behälter (*I* und *II*) wurden an der Quecksilberpumpe entleert und mit Wasserstoffgas von 1,05^{mm} Spannkraft versehen. Die Widerstände, welche sie dem Induktionsstrom bei der Verzweigung bieten und welche proportional den Rheostatlängen sind, die zwischen dem Galvanometerdraht eingeschaltet werden müssen, um dieselbe Ablenkung der Nadel zu erhalten, will ich ebenfalls der Kürze wegen mit den römischen Ziffern *I* und *II* bezeichnen.

Erregte ein Element den Rühmkorff'schen Apparat,

$$\text{so war } \frac{I}{II} = 1,17.$$

Wurden drei Elemente benutzt, so ergab sich $\frac{I}{II} = 1,07$.

Die Spannkraft des Wasserstoffs in dem Gefäße *I* blieb, indem der Hahn desselben abgesperrt wurde, unverändert, während diejenige von *II* durch Ablassen des Quecksilbers auf die Hälfte sank.

$$\text{Jetzt war bei Benutzung von 1 Element } \frac{II}{I} = 2,34.$$

$$\text{und bei 3 Elementen } \frac{II}{I} = 2,46.$$

Darf man annehmen, daß die Verschiedenheit der Kathoden, die bei derselben Dichte des Gases vorhanden war, auch bei den verschiedenen Spannkraften bestehen bleibt, so würde das Verhältniß der Widerstände an der Kathode bei gleichwerthigen Oberflächen,

wenn 1 Element $\frac{H}{I} = 2,34 \cdot 1,17 = 2,74$,

und wenn 3 El. dienten $\frac{H}{I} = 2,46 \cdot 1,07 = 2,63$
gewesen seyn.

Das Wasserstoffgas, welches die Pumpe dem Behälter II entzogen hatte, wurde durch Heben des Quecksilbers demselben wieder zugeführt und die nämliche Spannkraft $1,05^{\text{mm}}$ in beiden Gefäßen hergestellt.

Jetzt hatten die Widerstände, welche der von einem Elemente erregte Inductionsstrom fand, das Verhältniß

$$\frac{I}{H} = 1,204 \text{ und}$$

wenn 3 Elemente dienten: war $\frac{I}{H} = 1,13$.

Der Inhalt der Röhre II blieb unverändert; derjenige von I wurde auf die Hälfte gebracht. Es ergab sich

$$\frac{I}{H} = 3,28, \text{ wenn 1 El.}$$

und $\frac{I}{H} = 2,92$, wenn 3 El. dienten.

Besteht hier dieselbe Ungleichheit der Kathoden fort, so würde, wenn letztere identisch gewesen wären:

$$\text{bei Benutzung von 1 El. } \frac{I}{H} = \frac{3,28}{1,204} = 2,72$$

und bei 3 Elementen $\frac{I}{H} = \frac{2,92}{1,13} = 2,58$ gewesen seyn.

Die Zahlen sind als identisch mit den vorher gefundenen anzusehen.

Dieselbe Bestimmung wurde für die Spannkraft des Wasserstoffs $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{4}^{\text{mm}}$ vorgenommen. Als in beiden Behältern die nämliche Spannkraft $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ bestand, war

$$\frac{I}{H} = 1,16, \text{ wenn 1 El. und}$$

$$\frac{I}{H} = 1,115 \text{ wenn 3 El. den Inductionsstrom erzeugten.}$$

Als der Inhalt des Behälters I auf die Hälfte gebracht war, während der von II unverändert blieb, fand sich:

$$\frac{I}{H} = 3,01, \text{ wenn 1 Element und}$$

$$\frac{I}{H} = 2,81, \text{ wenn 3 Elemente benutzt waren.}$$

Bei identischen Kathoden würden daher die Widerstände die Verhältnisse gehabt haben:

$$\frac{I}{II} = \frac{3,01}{1,16} = 2,59$$

●

$$\text{und } \frac{I}{II} = \frac{2,81}{1,115} = 2,52.$$

In dem doppelt so dünnen Medium fluthet das negative Licht, welches bei derselben Spannungsdifferenz auftritt, weiter von der Kathode ab, und die mittlere durchsichtige Schicht desselben hat, soweit man dies ohne Messung beurtheilen kann, den doppelten Durchmesser. Seine Intensität erscheint bedeutend geringer.

Es versteht sich nach den frühern Erörterungen von selbst, daß das Verhältniß der Widerstände des Glimmlichtes viel kleiner erscheint, wenn man die Röhren mit dem Gase von verschiedener Dichte einzeln in den Inductionsstrom einschaltet. In der That hatten die Längen, welche dem capillaren Cylinder der Lösung des Zinkvitriols gegeben werden mußten, um die Intensität des Stromes ebenso zu verändern, wie die Röhren mit Wasserstoffgas von der Spannung 1 u. $\frac{1}{2}$ mm, das Verhältniß 13:17.

25. Die Zahl 2,6 für das Verhältniß der Widerstände, welche das Glimmlicht bei der einfachen und halben Spannung desselben Mediums besitzt, bedingen aufser der Dichte noch zwei andere Umstände, nämlich die verschiedene Temperatur und die Substanz der Kathode. Den Einfluß der letztern erkennt man sehr deutlich, wenn zwei in allen Theilen identische Röhren in den Inductionsstrom neben einander eingeschaltet werden, die bloß in der Verschiedenheit des Metalles ihrer Kathoden von einander abweichen.

Bis jetzt habe ich diese Versuche nur mit einer kleinen Zahl von Metallen (Al, Pt, Ag, Zn, Fe) angestellt und nicht zum Abschluß gebracht. Dennoch sind die erhaltenen Resultate merkwürdig genug, um hier mitgetheilt zu werden.

Es kommen bei den genannten Metallen nicht unbedeutliche Unterschiede in den Widerständen des Glimmlichtes, welches bei derselben Spannungsdifferenz entsteht,

vor. Der Widerstand am Aluminium ist der geringste und zwar mehr als viermal kleiner, wie derjenige bei Platin und Silber, welche sich ziemlich gleich verhalten, und mehr als $2\frac{1}{2}$ mal kleiner, wie der bei Zink. Platin und Silber gehören bekanntlich zu den Metallen, die vom negativen Lichte am stärksten zerstäubt werden, während Aluminium gar keine Absätze auf der umgebenden Glaswand giebt. Man wird daher geneigt seyn, hierin die Ursache zu suchen und aufser dem Widerstande mit Edlund elektromotorische Gegenkräfte für die Zerstreuung anzunehmen. Ich mufs vorläufig diese Frage unentschieden lassen und bemerke nur, dafs das Eisen, obgleich es aufserordentlich schwache Absätze giebt, dennoch einen noch etwas gröfseren Widerstand in seinem Glimmlichte darbietet, wie Silber und Platin.

Das Verhältnifs der Widerstände, welche das Glimmlicht an der Oberfläche zweier verschiedenen Metalle unter denselben Umständen besitzt, ist etwas mit der Stromstärke und der Dichte des gasförmigen Mediums veränderlich.

26. Der bei fortschreitender Verdünnung stetig wachsende Widerstand, welchen das auf dieselbe Fläche angewiesene Glimmlicht bereitet, und welcher die stetige Abnahme der Stromintensität bedingt, kann benutzt werden, um bei Spannkraften, welche kleiner als $\frac{1}{20}^{\text{mm}}$ sind, das unbrauchbar gewordene Manometer durch die Nadel des Galvanometers zu ersetzen und die Wirksamkeit des Aspirators zu controliren. Die Röhre, welche dazu dient, mufs da, wo sie die Kathode umgiebt, einen grofsen Durchmesser (von wenigstens 60^{mm}) besitzen, damit nicht die im nächsten Paragraphen zu besprechenden Verhältnisse störend einwirken. Die äufserste Verdünnung, deren die Pumpe fähig ist, wird erreicht seyn, wenn bei weiterm Ablassen des Quecksilbers die Ablenkung der Nadel constant bleibt. Diefs erfolgt erst, wenn das Quecksilber an den Haupthahn eben so hell anschlägt, wie im Toricelli'schen Vacuum.

27. Das negative Licht steht, was das Verhalten bei wachsender Verdünnung betrifft, in vollständigem Gegensatze zu dem positiven, dessen Widerstand, wenn die Dimensionen

constant bleiben, fortwährend abnimmt. Ich benutzte, um diesen Aufschluss zu gewinnen, einen der ellipsoidischen Behälter, an welchen, wie Fig. 12 Taf. I zeigt, zwei 13^{mm} weite Glasröhren von sehr verschiedener Länge angeschmolzen waren. Diese enthielten die gleichen Aluminiumdrähte *a* und *b*, welche als Anoden dienten und daher in sehr verschiedenen Abständen (die Differenz betrug 115^{cm}) von der Kathode *c* sich befanden. Letztere endlich war ein Platindraht, der 73^{mm} aus seinem Haarröhrchen hervorragte, und im weitesten Theile sich befand.

Die Absicht, welche mich bei der Herstellung dieses Gefäßes leitete, ist ohne Weiteres klar. Es sollen zwei Strombahnen gewonnen werden, welche denselben, soweit möglich, kleinen negativen Widerstand und sehr große Unterschiede in den Längen des positiven Lichtes darbieten. Leitet man den Induktionsstrom zuerst durch die Strecke *ac* und bemerkt die Ablenkung des Galvanometers, so wird, wenn die Bahn *bc* substituirt ist, um letztere wiederzu erhalten, die Einschaltung einer bestimmten Länge der Lösung des Zinkvitriols nöthig. Diese besitzt daher den mittleren Widerstand, welchen die Länge 115^{cm} des positiven Lichtes bei der angewandten Stromintensität ausübt.

Zunächst überzeugte ich mich, daß der Widerstand des positiven Lichtes in demselben Medium mit der Intensität des Induktionsstromes veränderlich ist und zwar, wenn letztere wächst, abnimmt. So verhielten sich bei den drei Stromstärken 1, 2,3, 4,9 die Längen der capillaren Cylinder Zinkvitriollösung, welche das positive Licht von 115^{cm} Länge in Luft von der Spannung 0^{mm},05 ersetzten, wie 61 : 34 : 23.

Die oberflächlichste Beobachtung genügt, um bei größeren Dichten der gasförmigen Medien zu erkennen, daß sie die Schwächung des Induktionsstromes wesentlich durch den Widerstand des positiven Lichtes hervorrufen und letzterer mit der Spannkraft stetig fällt. Ob dieses Verhalten bei den hohen Verdünnungen, welche der Aspirator herzustellen gestattet, fort dauert, oder ob ein Wendepunkt daselbst eintritt, suchte ich durch obiges Verfahren zu ermitteln. Ver-

hältnisse, welche der nächste Paragraph erörtern wird, verleihen diesen Bestimmungen Wichtigkeit und veranlaßten mich, sie soweit auszudehnen, als es nur möglich war.

Da das Detail derselben kein Interesse besitzt, so gebe ich nur das Gesamtergebnis. Bis zur Spannkraft von ungefähr $\frac{1}{320}$ mm (die Angabe beruht auf der Schätzung, welche die Zahl, wie oft das Quecksilber der Pumpe seit der letzten Bestimmung durch das Manometer abgelassen wurde, an die Hand giebt) nahm der Widerstand jener Luftstrecke, welche positives Licht ausstrahlt, stetig ab, obschon die Intensität des Inductionsstroms, den dieselben galvanischen Elemente erregten, durch die Zunahme des negativen Widerstandes fortwährend sank. Bei den äußersten Verdünnungen, welche die Pumpe erzeugt, geben die beiden Strombahnen *ac* u. *bc* nicht mehr bestimmt verschiedene Ablenkungen, da die negativen Widerstände zu groß werden.

28. Es giebt eine Erscheinung, in welcher das entgegengesetzte Verhalten, das den Widerständen des positiven und negativen Lichtes bei abnehmender Spannkraft eigen ist, unmittelbar zur Anschauung kommt. Dieselbe tritt ein, wenn man zwei unter einander verbundene Leiter an verschiedenen Stellen in die gasförmige Strombahn senkt und aus derselben einen Theilstrom abzweigt.

Ich benutzte hierfür die Fig. 13 Taf. I abgebildete, 60 mm weite Röhre, welche an den Enden mit Aluminiumelektroden versehen war, und in welche in dem Abstände von 315 mm die beiden Aluminiumdrähte *m* u. *n* 25 mm lang hineinragten. So lange die Spannkraft der Luft größer als $1\frac{1}{2}$ mm war, blieb die Zwischenstrecke *mn* dunkel; der ganze Strom trat in den Draht *m* ein, denselben in blaues Glimmlicht hüllend, und durch den Draht *n* aus, welcher auf der zur Kathode gewandten Seite mit rothem positivem Lichte sich bedeckte. Es erfordert daher bei diesen Dichten die Bildung des positiven Lichtes in der Luftstrecke *mn* eine größere Spannungsdifferenz, als das negative Licht an *m* in Anspruch nimmt. Bei der Spannkraft $1\frac{1}{2}$ mm, welche natürlich von der Länge der Gasstrecke *mn* abhängt, tritt in letzterer

schwaches rothes Licht mit breiten Schichten auf. Sehr rasch nimmt es bei fortschreitender Verdünnung an Intensität zu, während das negative Licht um m immer mehr erblafst. So lange letzteres noch stärker leuchtet, bleibt es vom positiven Lichte auf beiden Seiten durch dunkle Räume getrennt. Dieselben fallen bei gröfserer Verdünnung fort, und eine Schicht rothen Lichtes hüllt unmittelbar das schwache blaue Licht von m ein. Das Auge erkennt nun keinen Unterschied mehr in der Helligkeit der positiven Lichter, welche den Raum mn und die Strecken am u. nc erfüllen.

Bestimmt man die Intensitäten, welche für eine gegebene Spannkraft der Luft der Theilstrom des Drahtes mn und der Gesamtstrom besitzen, so erfährt man das Verhältnifs, in welchem die Widerstände des positiven Lichtes mn und des Glimmlichtes um m zu einander stehen. Obgleich die Ergebnisse dieser Messungen einen individuellen Charakter besitzen, da sie wesentlich von den gewählten Dimensionen abhängen, so ist doch ihre Kenntnifs von Interesse, indem die rasche Veränderung ihres Widerstandsverhältnisses daraus hervorgeht. Bei der Spannkraft $1\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ verhielten sich die Ströme, welche die Luftstrecke und den Draht mn verfolgten, wie $0,467 : 1$. Die Tabelle zeigt, wie das Verhältnifs bei fortschreitender Verdünnung sich gestaltete.

Spannkraft der Luft	Stromintensitäten auf der Luftstrecke u. im Drahte mn	
$1,5^{\text{mm}}$	0,467	1
$1,1^{\text{mm}}$	1,35	1
$0,75^{\text{mm}}$	3,13	1
$0,5^{\text{mm}}$	17,23	1
$0,15^{\text{mm}}$	131	1
$0,075^{\text{mm}}$	187,5	1

Die Theilung fand noch bei den äussersten Verdünnungen statt; doch schien die Stärke des Stromes im Drahte mn hier langsamer abzunehmen.

29. Im Einklange mit dem Verhalten der Widerstände des positiven und negativen Lichtes stehen die elektrosc-

pischen Eigenschaften der Röhren mit verdünnten Gasen. Untersucht man in dieser Hinsicht, wie es von Riefs¹⁾ geschehen ist, eine Röhre bei solchen Spannkraften des Gases, bei denen der Widerstand des positiven Lichtes denjenigen des negativen noch beträchtlich übertrifft, so findet man die von ihm mitgetheilten elektrischen Zustände. Die Stellen, welche in der Nähe der Mitte des Abstandes des Elektroden liegen, sind unelektrisch; die Gassäule wird immer stärker positiv nach der Anode zu und stetig negativer nach der Kathode hin.

Wählt man aber eine so geringe Spannkraft des gasförmigen Mediums, daß der Widerstand des positiven Lichtes klein ist gegen denjenigen des negativen, so ist die Röhre auf der ganzen Länge positiv elektrisch. Die Kathode selbst mußte berührt werden, um einen negativen Ausschlag am Bohnenberger'schen Elektroscope zu erhalten.

30. Die Resultate, welche gewonnen wurden, lehren, daß das Maximum der Leitungsfähigkeit eines gegebenen Gases für den Induktionsstrom keineswegs von der Verdünnung allein abhängt²⁾; sondern daß die Dimensionen der Röhre und der Kathode ebenfalls großen Einfluß haben. Ist die Kathode groß, der Behälter derselben hinreichend weit und der Abstand der Elektroden bedeutend, so wird die größte Ablenkung des Galvanometers bei Spannkraften eintreten, welche weit unter 1^{mm} liegen. So gab mir Wasserstoffgas in der Röhre Fig. 12 Taf. I erst bei der Spannkraft $0^{\text{mm}},15$ das Maximum der Ablenkung, wenn der Strom die Bahn *ac* verfolgte. In einer Röhre mit punktförmiger Kathode bei kleinem Abstände der Elektroden hatte dieses Gas schon bei 5^{mm} die größte Leitungsfähigkeit.

31. Als in der 60^{mm} weiten Röhre (Fig. 2 Taf. I) mit der 82^{cm} langen Kathode und dem nur 5^{cm} großen Abstände der Anode die Luft allmählich verdünnt wurde, blieb die Ablenkung des Galvanometers, welche der von denselben Elementen erzeugte Induktionsstrom gab, innerhalb der

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 323.

2) Pogg. Ann. Bd. 130, S. 612.

Spannkkräfte der Luft $2\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ mm constant. Während dieser Abnahme der Dichte dehnte sich das Glimmlicht stetig über die ganze Länge des negativen Drahtes aus, und es compensirte sich so durch die Vergrößerung der Dimensionen vollständig die Zunahme des Widerstandes, welche an constant bleibender Fläche sich einstellt.

Giebt es für das so contrastirende Verhalten der Widerstände des negativen und positiven Lichtes keine Wendepunkte, so wird eine beliebig lange Kathode in einer genügend weiten Röhre bei fortgesetzter Verdünnung mit Glimmlicht sich bedecken, und dadurch selbst bei der geringsten Dichte eine gute Leitung gewonnen werden können.

Wir sind daher von der Herstellung eines die Elektrizität nicht leitenden Vacuums weit entfernt und die Vorhersagung des großen britischen Forschers, daß das Vacuum nicht leite, scheint niemals realisirt werden zu können. Es lohnte sich wohl der Mühe, den Geißler'schen Aspirator in großen Dimensionen herzustellen und die Versuche dieses Paragraphen mit längern und weitem Röhren fortzusetzen.

(Schluß im nächsten Heft.)

II. Ueber elektrische Ventile; von P. Riefs.

(Monatsber. der Akad. August 1868.)

Es giebt Apparate, welche elektrisirt, schneller unelektrisch werden, wenn sie eine bestimmte, als wenn sie die entgegengesetzte Elektrizitätsart besitzen. Der am längsten bekannte Apparat dieser Art besteht aus einer metallenen Weingeistlampe, auf deren Docht eine enggewundene cylindrische Spirale aus feinem Platindrahte aufrecht steht (Davys Glühlampe). Die Spirale, einmal zum Glühen gebracht, glüht fort, so lange noch Alkohol vorhanden ist. Diefes Glühen erfolgt, je nach Dimensionen und Lage der

Spirale, mit verschiedener Lebhaftigkeit, und damit erhält die heisse Dampfsäule über der Spirale eine verschiedene Beschaffenheit. Verharrt der grösste Theil der Spirale in hellem Glühen, so besteht die Dampfsäule fast nur aus Kohlensäure und Wasser, ist ein guter Elektricitätsleiter und zeigt nichts Merkwürdiges. Glüht hingegen die Spirale nur an ihren obersten Windungen, so entsteht ausserdem noch Aldehyd und Essigsäure, und die Dampfsäule hat eine merkwürdige Eigenschaft, die Paul Erman 1819 an ihr entdeckt hat. Um Diefs am einfachsten zu zeigen, schraubt man eine Metallplatte horizontal auf ein Goldblattelektroskop und setzt die Glühlampe darauf. Eine geriebene Glasstange, schnell durch den Dampf der Lampe geführt, ladet das Elektroskop nicht, wohl aber eine geriebene Siegellackstange. Daraus folgt, dafs *positive* Elektricität leichter aus der Lampe in die darüber stehende Dampfsäule tritt, als *negative*, und Diefs ist auch direkt nachzuweisen. Die Goldblätter des Elektroskops, dem man positive Elektricität mitgetheilt hat, fallen schnell zusammen, behalten aber ihre Divergenz eine längere Zeit, wenn es negative Elektricität erhalten hat.

Denkt man sich eine elektrisirte Metallkugel in einiger Höhe über der Glühlampe befestigt, so bildet die Lampe mit ihrer Dampfsäule die Leitung zwischen Kugel und Elektroskop, durch sie geht ein elektrischer Strom und wir schliessen aus den angeführten Versuchen, dafs dieser Strom leicht durch das System fließt, wenn er die Richtung von der Lampe zur Kugel hat, schwer wenn er entgegengesetzt gerichtet ist.

Ein Gegenstück zu der Glühlampe habe ich 1844 in einer schwach glimmenden Kohlenkerze gefunden, die an die Stelle der Glühlampe auf das Elektroskop gestellt, dasselbe leicht mit *positiver*, schwer mit *negativer* Elektricität zu laden erlaubt. Der elektr. Strom geht in der Kohlenkerze leichter in der Richtung vom heissen zum kalten Theile derselben, als umgekehrt. Denken wir uns nun die Kugel über dem Elektroskope nach einander mit positiver und negativer Elektricität versehn, so würden wir das Elek-

trosk
posit
den
kann
den,
sam
dung
enth
weg
bei
entl
sam

ker
dur
er
Stro
strö
ein
kon
Lei
we
we
par
tri
str
Ja
sei
de
du
In
je
M
lu
na
2

roskop negativ geladen finden, wenn die Glühlampe, und positiv wenn die Kohlenkerze auf dem Instrumente gestanden hätte. Die Elektrisirung der Kugel, wenn uns unbekannt, würde demnach durch diese Versuche deutlich werden, also der Apparat ein Mittel zur Erkennung des zusammengesetzten elektr. Stromes abgeben. Bei den Entladungen dauernd elektrisirter Körper ist ein solches Mittel entbehrlich, und ich habe es nur seiner Anschaulichkeit wegen beschrieben, aber nöthig war ein ähnliches Mittel bei den Inductionsströmen, die aus momentan erregten und entladenen Einzelströmen entgegengesetzter Richtung zusammengesetzt sind.

An der Magneto-Inductionsmaschine mit rotirendem Anker trennte Andrews¹⁾ die Ströme, indem er die Leitung durch ein heftig angeblasenes Holzkohlenfeuer unterbrach; er fand, daß nur die von der Flamme zur Kohle gerichteten Ströme durch die Leitung gingen. Die Magneto-Inductionsströme, die durch abwechselndes Schließen und Oeffnen einer voltaschen Kette am Inductorium erhalten werden, konnte man in einfacherer Weise trennen durch eine in der Leitung gelassene Lücke, die nur die Ströme durchläßt, welche der Oeffnung der Kette entsprechen, gleichgültig welche Richtung diese Ströme haben. Für denselben Apparat erfand Gaugain 1855 das von ihm sogenannte *elektrische Ventil*, welches nur bestimmt gerichtete Oeffnungsströme durchlassen sollte, und ich selbst gab im Laufe des Jahrs dem Ventile eine andre Einrichtung und lehrte zuerst seine vollständige Wirkung kennen. Gaugain war nämlich der Meinung gewesen, daß durch das Ventil, ebenso wie durch eine Lücke der Leitung, nur die Oeffnungsströme des Inductorium durchgehn könnten, die Schließungsströme bei jeder Stellung ausgeschlossen seyen, und hielt an dieser Meinung fest²⁾, selbst nachdem ich bei einer gewissen Stellung des Ventils den Durchgang der Schließungsströme nachgewiesen hatte. Einfacher als am Inductorium tritt die

1) Philos. Magaz. Bd. 9, S. 176. Pogg. Ann. Bd. 43, S. 118.

2) Compt. rend. de l'acad. de Paris t. 42, p. 17.

Wirkung des Ventils bei seiner Anwendung auf die Nebenströme der leydener Batterie hervor, von welchen es die Ströme der einen wie der entgegengesetzten Richtung mit gleicher Leichtigkeit bemerkbar macht.

Das von mir construirte Ventil hat sich bei einer langen Reihe von Untersuchungen über die Nebenströme der Batterie ¹⁾ vollkommen bewährt. Was besonders die durch den vollständig verlaufenden Nebenstrom bewirkte magnetische Ablenkung betrifft, so erlaubt das Ventil, die Magnetnadel nach einer beliebigen Seite mit einer Sicherheit zu lenken, die selten bei elektrischen Versuchen erreicht wird. Dennoch schien es mir geboten, jetzt die getroffene Einrichtung abzuändern, also in praktischer Beziehung das Ventil zu verschlechtern, weil dadurch den Bedingungen seiner Wirksamkeit und der Ursache derselben näher getreten werden konnte. Ich hebe ausdrücklich hervor, daß ich mich absichtlich im Folgenden auf den Nebenstrom der Batterie beschränkt und auch diesen nur nach der durch ihn bewirkten magnetischen Ablenkung studirt habe. Es ist bekannt, daß auf Ströme andern Ursprungs und auf andre Aeufserungen des Nebenstroms das Ventil in verschiedener Weise wirkt, so daß, wenn ich solche hinzugezogen hätte, eine Uebersicht schwer gewesen wäre.

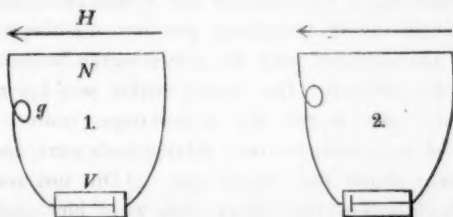
Ventile mit verschieden gestalteten Elektroden.

In dem Ventile, daß ich in Poggendorff's Annalen Bd. 96, S. 179 beschrieben habe und das auf Taf. VI des 120ten Bandes in halber Gröfse abgebildet ist, bewegt sich der untersuchte Nebenstrom zwischen einer Kreisfläche von $\frac{1}{2}$ Mllm. Durchmesser aus Platin (als *Spitze* bezeichnet) und einer 1 Lin. von jener entfernten Messingscheibe von 11 Lin. Durchmesser (die *Fläche*). Diese Scheibe ist horizontal auf einem $1\frac{1}{2}$ Lin. dicken Messingstift befestigt, der in einer nahe 2 Zoll langen $2\frac{1}{6}$ Lin. dicken Messinghülse verschiebbar ist. Die Spitze des Stiftes, auf welche die Scheibe geschraubt ist, steht $3\frac{1}{4}$ Zoll über dem Boden des Ventils und kann

1) Riefs Abhandlungen S. 308 bis 391.

gesenkt werden durch Verschiebung des Stiftes in der Hülse. Die Hülse ist vertikal in der metallenen Bodenplatte des Ventils festgeschraubt. Stift und Hülse zusammen sollen als *Messingstiel* bezeichnet werden. Die Bodenplatte ist $3\frac{3}{4}$ Zoll von der untern Fläche der Glasscheibe entfernt, welche das Ventil deckt, und in deren Mitte sich die kleine Platinfläche befindet. Der Luftdruck im Ventile beträgt nicht weniger als 1, nicht mehr als 2 Lin. Quecksilber.

Mit diesen Bestimmungen wird das Ventil *normal* genannt, weil es, in die Leitung eines Nebenstromes der Batterie eingeschaltet, ein in derselben befindliches Galvanometer stets in dem Sinne ablenkt, als ob die Spitze des Ventils Platin, die Fläche Zink, die dazwischen liegende Luft Wasser wäre und der so erregte voltasche Strom die Ablenkung bewirkte. Die Seite, nach der die Magnetnadel abgelenkt wird, hängt demnach allein ab von der Stellung des Ventils gegen das Galvanometer und ist unabhängig von den Enden der Nebenspirale, mit welchen die Leitung verbunden, und von der Elektrizitätsart mit welcher die Batterie geladen ist. Die Lage des Ventils gegen den Nebenstrom will ich durch den Ausdruck angeben, daß es die *Hauptstellung* habe, wenn es bei normaler Einrichtung dieselbe Ablenkung hervorbringt, wie ein dem Hauptstrome gleichgerichteter Nebenstrom, die als positive bezeichnet wird; und die *Gegenstellung*, wenn die gesetzmäßige Ablenkung (als negative bezeichnet) einem dem Hauptstrome entgegengerichteten Nebenstrom entspricht. Die folgenden Figuren werden dies anschaulich machen.



Der Pfeil *H* bezeichnet die Hauptspirale, welche die Batterie entladet, und die Richtung des Entladungsstromes; *N* deutet die Nebenspirale an, *g* das Galvanometer, *V* das Ventil. In Fig. 1 steht das Ventil in Hauptstellung, in Fig. 2 in Gegenstellung. Man sieht, daß bei der Hauptstellung der *gleichgerichtete* Nebenstrom zuerst die Fläche des Ventils trifft oder was an deren Stelle gesetzt ist, bei der Gegenstellung die Spitze, oder was an deren Stelle gesetzt ist.

In allen folgenden Versuchen wurde der Nebenstrom dadurch erhalten, daß als Hauptspirale eine cylindrische Spirale diente von 30 Fufs eines $\frac{17}{24}$ Lin. dicken mit Guttapercha umpreßten Kupferdrahtes, als Nebenspirale eine darüber gewundene Spirale aus 32 Fufs desselben Drahtes. Die Enden der Nebenspirale waren durch einen $49\frac{1}{4}$ Fufs langen $\frac{17}{24}$ Lin. dicken Kupferdraht mit einander verbunden, in den eine Rolle des Spiegelgalvanometers (von 30 Fufs Drahtlänge) und das Ventil eingeschaltet waren. Die Ladung der aus 3 Flaschen (jede mit 2,6 Quadratfufs Belegung) bestehenden Batterie wurde möglichst klein genommen, so aber, daß der Uebergang des Nebenstromes im Ventile nicht zu unsicher wurde. Es wurde dazu die Elektrizitätsmenge 6 bis 10 angewendet, bei einer Schlagweite der Maassflasche von $\frac{1}{2}$ Lin.

Veränderung der Elektroden des normalen Ventils. Eine Stanniolscheibe von 16 Lin. Durchmesser wurde auf die innere Fläche der Deckplatte des Ventils geklebt und in Berührung mit der kleinen Platinfläche gebracht. Ihr parallel, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Lin. von ihr entfernt, befand sich die 11 Lin. breite, $\frac{3}{4}$ Lin. dicke Messingscheibe auf dem Messingstiele. In 37 Beobachtungen, bei welchen das Ventil beide Stellungen einnahm, gab die Hauptstellung positive, die Gegenstellung negative Ablenkungen, und die ersten waren bedeutend grösser als die zweiten. Das Ventil wirkte wie bei normaler Einrichtung, nur waren die Ablenkungen unter sich an Grösse viel verschiedener oder fehlten auch ganz, indem der Strom nicht durch das Ventil ging. (Die ungerade Zahl der Beobachtungen rührt daher, daß zwar hier und in der Folge die eine Hälfte der Beobachtungen bei der einen, die

andre bei der andern Stellung des Ventils angestellt, aber die Versuche ohne Ablenkung nicht mitgezählt wurden.) Die Messingscheibe wurde durch eine kleinere, von 7 Lin. Durchmesser ersetzt. Ich erhielt 31 positive und eine negative Ablenkung, letztere bei der Gegenstellung. Die Wirkung war also nicht die eines Ventils, sondern die einer Lücke, bei welcher die positiven Ablenkungen stets viel häufiger sind, als die negativen.

Diese Versuche zeigen, daß die Trennung des Nebensstromes in zwei entgegengerichtete Ströme zwar durch die verschiedene Gröfse der Oberflächen der Elektroden bedingt wird, zwischen welchen der Strom in dünner Luft übergeht, aber nicht allein der einander nächsten Oberflächen. In der ersten Versuchsreihe waren die Elektroden eine Stanniolscheibe von 16 und eine ihr parallele Messingscheibe von 11 Lin. Durchmesser, und erste wirkte als kleinere Oberfläche, weil zu der Oberfläche der Messingscheibe die ihres Stieles hinzukam. (Wollte man an der Stanniolscheibe, die fest am Glase der Deckplatte lag, nur Eine, an der freiliegenden Messingscheibe beide Flächen als wirkend betrachten, so würden die Oberflächen beider Scheiben einander gleich gewesen seyn.) Noch schlagender waren die folgenden Versuche.

Von der Deckplatte ging ein Messingdraht von 1 Lin. Dicke vertikal in das Ventil hinunter, endigte in einen Kegel von etwa 40 Grad Oeffnung und mafs von der Deckplatte bis zur Kegelspitze $5\frac{1}{3}$ Lin. Von dieser Spitze 1 Lin. entfernt und in der Verlängerung des Drahtes stand die gleiche Spitze des oben beschriebenen in die Bodenplatte geschraubten Stieles, von dem die Scheibe abgenommen war. Es standen sich also im Ventile zwei gleiche Spitzen gegenüber, von welchen die eine zu dem $5\frac{1}{3}$ Lin. langen Drahte, die andre zu dem $3\frac{1}{4}$ Zoll langen Metallstiele gehörte. Diese Elektroden trennten den Nebenstrom. Unter 48 Beobachtungen kamen nur zwei von der Regel abweichende Richtungen der Ablenkung vor. Die Hauptstellung gab nur positive, die Gegenstellung bis auf zwei, negative

Ablenkungen. Bei Aufsetzung der 11 Lin. breiten Scheibe auf den Messingstiel kamen anomale Ablenkungen (bei 21 Beobachtungen) nicht vor.

Auf den Messingstiel der Bodenplatte wurde eine 1 Zoll breite Glasscheibe geschraubt, deren Mitte metallisch war und oben in einer Platinfläche von $\frac{1}{2}$ Mllm. Durchmesser endigte, die $\frac{2}{3}$ Lin. von der Drahtspitze der Deckplatte entfernt blieb. Der elektrische Strom bewegte sich also zwischen dem Drahte, der Mitte der Glasscheibe, um ihren $\frac{1}{2}$ Zoll von der Wand des Ventils entfernten Rand zu dem unter der Scheibe befindlichen Metallstiele. Nach der vorletzten Versuchsreihe, in welcher der Draht dem Messingstiele gegenüber stand, konnte vermuthet werden, dass diese Vorrichtung noch als Ventil wirken würde. Diefs geschah nicht. Unter 14 Beobachtungen bei beiden Ventilstellungen kamen 12 positive und zwei negative Ablenkungen vor, es war die Wirkung einer einfachen Lücke. Damit die Ventilwirkung eintrete, ist es also nöthig, dass der Strom in dünner Luft von der Oberfläche einer Elektrode zu der der andern ungehindert übergehen kann. In verdünnter Luft vermittelt wie in einer leitenden Flüssigkeit, die ganze Oberfläche jeder Elektrode den Uebergang des Stromes, die einander nächsten Elektrodenflächen bestimmen nur die Wandelbarkeit der Gröfse der Ablenkungen und das mehr oder minder häufige Ausbleiben des Stromes. Die normale Einrichtung des Ventils giebt die geringste Veränderlichkeit der Ablenkungen. Ich habe mich davon durch eine grofse Zahl von Versuchen überzeugt, in welchen Kegelspitzen, Kugeln und Scheiben in verschiedenen Combinationen als Endigungen der Elektroden gebraucht wurden. Die einfachsten Versuche, welche die Unabhängigkeit der Ventilwirkung von der Form der Elektrodenendigung zeigen, dürften folgende seyn.

Es ist oben gezeigt worden, dass die Spitze eines $5\frac{1}{2}$ Lin. langen Drahtes gegenüber der Spitze des $3\frac{1}{2}$ Zoll langen Stieles den Nebenstrom ziemlich sicher trennte. An das Ende des Drahtes wurde nun eine horizontale 7 Linien

breite Messingscheibe aufgeschraubt, ihr parallel eine Scheibe von 11 Lin. Durchmesser an das Ende des Messingstieles. Die Scheiben standen $\frac{1}{2}$ Lin. von einander entfernt. In 78 Versuchen bei beiden Stellungen des Ventils wirkte die kleine Scheibe als Spitze, die große als Fläche, mit Ausnahme von 10 Versuchen, in welchen bei Gegenstellung das Entgegengesetzte eintrat: Die 11 Lin. breite Scheibe auf dem Messingstiele wurde durch eine Scheibe von 7 Lin. Durchmesser ersetzt, in deren oberen Fläche sich 7 Löcher befanden in der Form des regulären Sechsecks (rad. 3 Lin.) mit Centrum. Die Scheibe wurde mit 7 feinen Nähnadeln von $9\frac{1}{4}$ Lin. Länge besetzt, deren Spitzen $\frac{1}{2}$ bis 1 Lin. von der obern Scheibe entfernt waren, wozu der Messingstiel um die Länge der Nadeln verkürzt werden mußte. In 60 Beobachtungen kam keine Ausnahme von der Regel vor, daß die Hauptstellung positive, die Gegenstellung negative Ablenkungen lieferte. Die untere mit Nadeln besetzte Scheibe verhielt sich gegen die obere glatte Scheibe gleicher Größe, wie Fläche gegen Spitze im normalen Ventile. — Die innere Fläche der Deckplatte wurde mit einer Stanniolscheibe von 11 Lin. Durchmesser belegt, auf den Stiel der Bodenplatte eine Kupferscheibe von 16 Lin. Durchmesser gesteckt, die unregelmäßig mit 15 feinen Nadeln von 13 Lin. Länge besetzt war. Die Nadelspitzen waren etwa 1 Lin. von der Stanniolscheibe entfernt. Unter 35 Beobachtungen fand sich nur Eine Ausnahme davon, daß die Stanniolscheibe sich wie die Spitze, die mit Nadeln besetzte Kupferscheibe wie die Fläche eines Ventils verhielt. Die Nadeln wirken demnach mit ihrer ganzen Oberfläche; ihre Spitzen erleichtern den Uebergang des Stromes und vermindern die anomalen Ablenkungen, was die folgenden Versuche lehren. Die obere Elektrode bildete eine an der Deckplatte anliegende Stanniolscheibe von 7 Lin. Breite, die untere, $\frac{1}{2}$ Lin. von jener entfernt, eine Messingscheibe derselben Breite, die auf dem Bodestiele befestigt war. Bei 20 Beobachtungen kamen zwei Abweichungen von der Regel vor, daß sich die Stanniolscheibe wie Spitze, die Messingscheibe wie Fläche

gegen den Nebenstrom verhielt. Auf die Mitte der Messingscheibe wurde eine Nähnael von $9\frac{1}{2}$ Lin. Länge gesteckt und ihre Spitze $\frac{1}{2}$ Lin. von der Stanniolscheibe entfernt. Es wurde bei 20 Versuchen nur Eine Abweichung von der Regel bemerkt, und bei fernern 20 Versuchen keine, nachdem die Scheibe mit 7 Nadeln besetzt war.

In allen vorangehenden Versuchen verhielt sich die Elektrode an der Deckplatte wie die Spitze des normalen Ventils, selbst wenn jene Elektrode durch einen Draht mit daran geschraubter Scheibe gebildet wurde. Diefs rührt daher, dafs jener Draht nur 1 Lin. dick, nur $5\frac{1}{2}$ Lin. lang ist, während der am Boden befestigte Messingstiel der zweiten Elektrode $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Lin. dick ist und über 3 Zoll lang war. Der Stiel wurde jetzt bis 2 Zoll 5 Lin. verkürzt, an seiner Spitze eine 9 Lin. lange Nähnael befestigt, deren Spitze 1 Lin. abstand von der horizontalen 11 Linien breiten Messingscheibe, die an den Draht der Deckplatte geschraubt war. Hier verhielt sich die Scheibe an der Deckplatte wie die Fläche, der mit der Nadel endigende Stiel der Bodenplatte wie die Spitze des normalen Ventils, die Hauptstellung gab negative, die Gegenstellung positive Ablenkungen. Unter 32 Beobachtungen kamen nur zwei vor (bei Hauptstellung) die von dieser Regel abwichen. Als auf den Messingstiel eine 7 Lin. breite Metallscheibe und auf deren Mitte die 9 Lin. lange Nadel aufgesetzt war, hatte der Apparat seine Eigenschaft als Ventil verloren, unter 18 Beobachtungen fanden sich nur zwei negative Ablenkungen. — Eine 16 Lin. breite mit 15 Nadeln von 13 Lin. Länge besetzte Kupferscheibe wurde auf den Messingstiel gesteckt, die Nadelspitzen der an dem Drahte der Deckplatte befestigten 11 Lin. breiten Messingscheibe nahegebracht. Unter 31 Beobachtungen kam keine Ausnahme davon vor, dafs die mit Nadeln besetzte Scheibe sich wie die Spitze, die glatte Scheibe sich wie die Fläche des normalen Ventils verhielt.

Diese Versuche sind merkwürdig, weil sie zeigen, dafs in gröfsere Entfernung von der obern Elektrode gestellte Flächen, wie im letzten Versuche die Kupferscheibe und in

allen Versuchen die nackte Metallfläche der Bodenplatte des Ventils, auf die trennende Wirkung des Apparats keinen entscheidenden Einfluss haben.

Hermetisch verschlossene Ventile.

Eine 1857 angefertigte, am Inductorium viel gebrauchte Geißler'sche Röhre besteht aus zwei $13\frac{1}{2}$ Lin. breiten Glaskugeln, deren Hälse durch eine $4\frac{7}{8}$ Lin. dicke $6\frac{1}{2}$ Zoll lange cylindrische Glasröhre mit einander verbunden sind. Platindrähte $\frac{1}{4}$ Lin. dick, 5 Lin. lang, bilden in den Kugeln die Elektroden, deren Enden $7\frac{3}{8}$ Zoll von einander stehn. Mit Ausnahme des an der einen Kugel angebrachten Glas-schnabels, der zur Exantlirung und Füllung der Röhre gedient hatte, sind beide Seiten der Röhre völlig gleich. Dennoch trennte sie den Nebenstrom in ausgezeichnete Weise, lieferte bei einer bestimmten Stellung in der Nebenschließung positive, bei entgegengesetzter Stellung negative Ablenkungen. Die Kugel mit dem Schnabel verhielt sich wie Fläche, die andere Kugel wie Spitze eines normalen Ventils. Unter 98 bei beiden Stellungen ausgeführten Versuchen kamen nur 6 Abweichungen von dieser Regel vor. Dem Glasschnabel der einen Kugel konnte keine Bedeutung beigelegt werden, aber bei genauer Betrachtung fand sich, daß an derselben Kugel die innere Glasfläche in größerer Ausdehnung durch zerstäubtes Platin gebräunt war, als an der andern Kugel. Diese leitenden Glasflächen sind zugleich mit den Platindrähten als Elektroden zu betrachten, und es folgt, daß auch in verdünnten Gasen Elektroden von verschiedener Ausdehnung die Ventilwirkung erzeugen. Ich liefs von der gebrauchten Röhre eine möglichst treue Copie anfertigen, an der die Kugeln noch völlig klar waren; sie wirkte nicht in der Weise des Ventils, sondern in der einer Lücke, bei 20 Versuchen kamen nur drei negative Ablenkungen vor.

Ein Gegenstück zu der als Ventil wirkenden Geißler'schen Röhre, die einen elektrischen Strom in beiden Richtungen gleich gut leitet, bildet die Trichterröhre, die ich

nach Holtz neuer Construction gebraucht habe, welche einfacher ist als die alte Geißlers¹⁾. Eine mit verdünntem Wasserstoff gefüllte Glasröhre von $16\frac{1}{3}$ Zoll Länge $6\frac{1}{2}$ Lin. Dicke ist durch drei gleichgerichtete Glastrichter mit capillaren Spitzen in vier Kammern getheilt; die Elektroden werden durch Aluminiumdrähte gebildet, die mit gleicher Länge in die Röhre hineingehen und deren Enden $14\frac{1}{3}$ Zoll von einander stehn. Nach Poggendorff's Versuchen²⁾ leitet eine solche Röhre einen einfachen Strom um Vieles besser, wenn er in der Richtung von einer Trichterspitze zum zugehörigen Trichterkopfe geht, als umgekehrt. Dessenungeachtet wirkte die Röhre nicht in der Weise des Ventils. Unter 39 Beobachtungen kamen nur 7 negative Ablenkungen vor (5 bei der einen, 2 bei der andern Stellung der Röhre). Der dem Hauptstrome gleichgerichtete Nebenstrom ging in den meisten Fällen im Ueberschufs durch die Röhre, mochte er von der Spitze zum Kopfe der Trichter oder in entgegengesetzter Richtung gehn. Diese Thatsache ist merkwürdig, da sie mit der Erfahrung an der Geißler'schen Röhre zusammengehalten, auf das Deutlichste lehrt, daß die Eigenthümlichkeit des Ventils nicht abgeleitet werden kann von der verschiedenen Leichtigkeit, mit der ein einfacher Strom, je nach seiner Richtung, durch den Apparat geht. Uebrigens wird sich, was kein Interesse bietet, wahrscheinlich auch von der Trichterröhre die Ventilwirkung erhalten lassen, wenn man in der Kammer, in welcher die Trichter-

1) Die von Geißler im Jahre 1858 angefertigte Trichterröhre besteht aus sechs in einer Reihe stehenden Kugeln, von welchen je zwei nächste durch ein bogenförmiges weites Rohr verbunden sind. An ein Ende jedes Verbindungsrohrs (eines ausgenommen) ist eine enge gerade Röhre angesetzt, die in die Kugel hinabsteigt, so daß vier gleichgerichtete Trichter gebildet werden, deren Spitzen in den 4 Mittel-Kugeln stehn. In den Endkugeln befinden sich Platinelektroden, die $7\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt sind. Ich habe, um die Schichtung des elektrischen Lichtes zu zeigen, diese Röhre so häufig gebraucht, daß die Endkugeln stark geschwärzt sind. Aus diesem Grunde durfte sie zu den vorliegenden Versuchen nicht benutzt werden.

2) Monatsberichte 1867, S. 803.

spitze der Drahtspitze gegenübersteht, letzte durch eine Scheibe ersetzt.

Hermetisch verschlossene Ventile mit verschiedenen großen Elektroden sind bereits hergestellt und benutzt worden, können aber nicht zu dauerndem Gebrauche empfohlen werden. Wenn sie auch mit der nöthigen Sorgfalt angefertigt sind, so verändern sich doch die Oberflächen der Elektroden mit dem Gebrauche, und da sie nicht erneut werden können, so werden die Ventile immer unsicherer. Sichere Wirkungen sind nur von Ventilen zu erlangen, die geöffnet werden können, vom Beobachter zusammengesetzt und mit der Luftpumpe in normalen Zustand gebracht worden sind. Nur zu gelegentlicher Aushülfe habe ich drei sehr einfache Ventile in zugeschmolzenen Glasröhren anfertigen lassen. Es sind Glasröhren von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge 5 Lin. Breite, in welchen die Luft angeblich bis 3 Mm. Druck verdünnt ist. Die Elektrode, welche der Spitze des normalen Ventils entspricht, ist in allen dreien ein, in eine Thermometerröhre eingeschmolzter, $\frac{1}{8}$ Lin. dicker Platindraht, der in die Röhre hineingeht und nur am äußersten Ende metallische Oberfläche hat. In dem ersten Ventile steht diesem Ende, in 1 Lin. Entfernung, ein 10 Lin. langer Platindraht gegenüber, dessen freies Ende zu einem Ringe gebogen ist; die Verlängerung des bedeckten Drahtes fällt in die Ringebene. Unter 82 Beobachtungen kamen 16 Abweichungen von der Regel vor, daß der Ring sich wie die Fläche, die Endfläche des bedeckten Platindrahts sich wie die Spitze eines normalen Ventils verhielt. Im zweiten Ventile ist an den 9 Lin. langen nackten Platindraht eine kleine Platinscheibe gelöthet, die 1 Lin. vom Ende des bedeckten Drahtes absteht. Unter 52 Beobachtungen wich nur Eine von der Regel ab. Endlich im dritten Ventile ist der freie Platindraht wieder zu einem Ringe gebogen, dessen Ebene aber normal auf dem bedeckten Drahte steht, 1 Lin. von dem Ende des letzten entfernt. Bei 85 Versuchen wurden 4 Ausnahmen von der Regel bemerkt. Unbedingt sicher,

wie das normale Ventil, sind diese Ventile nicht, die dritte Form ist leicht herzustellen und der ersten vorzuziehen.

Ursache der Wirkung des elektrischen Ventils.

Die Eigenschaft des Ventils, je nach seiner Stellung von einander entgegenlaufenden Strömen die der einen und andern Richtung zur Wirkung kommen zu lassen, kann nicht, wie die Versuche an der Geißler'schen und Holtz'schen Röhre gezeigt haben, von dem verschiedenen Uebergangswiderstande hergeleitet werden, den ein so oder anders gerichteter einfacher Strom im Ventile findet. Wir müssen uns nach anderen Erfahrungen umsehen, mit welchen sich die am Ventile erhaltenen in Verbindung setzen lassen.

Eine explosive Entladung findet niemals vereinzelt statt, es geht ihr in allen Fällen eine Entladung andrer Art voran. Ich glaube Diefs für Entladungen in tropfbaren Flüssigkeiten durch Versuche bewiesen, für Entladungen in Luft sehr wahrscheinlich gemacht zu haben¹⁾. Ehe ein Funke die Luft zwischen den Elektroden durchbricht, vergeht eine gewisse Zeit und in dieser findet an einer oder an beiden Elektroden das Glimmen statt, durch welches nach Faraday (*exp. resear.* 1526. 1535) die Luft an der Elektrode elektrisirt und fortgestoßen wird. Vor dem Uebergange eines einfachen Stromes wird die eine oder andre Elektrode mit Glimmlicht bedeckt und die sie bespülende Luft elektrisch positiv an der positiven, negativ an der negativen Elektrode. An jeder Elektrode hat daher die Elektrizität des Stromes, eine ihr gleichnamig elektrische Luftschicht zu durchbrechen. Tritt hingegen, bevor der Strom übergegangen ist, zwischen denselben Elektroden ein zweiter entgegengerichteter Strom auf, so wird dieser leicht übergehen, weil er an seiner positiven Elektrode negative, an seiner negativen Elektrode positive Luft vorfindet. Hiermit sind wir, um das vorzugsweise Uebergehen eines bestimmt gerichteten Stromes im Ventile zu erklären, an die früheren Erfahrungen gewiesen,

1) Riefs Abhandlungen 1867, S. 58. 61. 158. 209.

die über das Glimmen der einen und andern Elektricitätsart in dünner Luft gemacht worden sind.

Es ist seit lange bekannt, dafs in dünner Luft die negative Elektricität sehr leicht, leichter als die positive zum Glimmen kommt. Von zwei in dünner Luft einander nahe gestellten Metallkugeln, zwischen welchen man von der Elektrisirmaschine Elektricität dauernd übergehn läfst, bedeckt sich die negativ elektrische Kugel mit schön blauem Glimmlichte, während die andere dunkel bleibt. Ist der Conductor der Maschine negativ elektrisch, so leuchtet nur die Kugel, welcher er Elektricität mittheilt, ist der Conductor positiv, nur die Kugel, die zur Erde abgeleitet ist. Im normalen Ventile wird hiernach die Messingscheibe, die abwechselnd positive und negative Elektrode der Partialströme des Nebenstromes wird, nur mit *negativ* elektrischer Luft bedeckt seyn, und die Ströme werden leicht übergehn, für welche sie die *positive* Elektrode ist. Diefs aber giebt die ausnahmslose Regel für die magnetische Ablenkung durch die Nebenströme der Batterie, die durch ein normales Ventil gegangen sind. Die Magnetnadel wird stets im Sinne eines Stromes abgelenkt, der von der *Fläche* zur *Spitze* des Ventils geht.

Was an der kleinen Platinfläche geschieht, die Spitze des Ventils genannt worden, ist gleichgültig. Sehr kleine Flächen glimmen leicht mit positiver, wie mit negativer Elektricität. Es könnte daher seyn, dafs die Luft an der Spitze unelektrisch oder positiv elektrisch wäre, dann würde die gegebene Erklärung bekräftigt, aber auch, wenn die Luft negativ wäre, nicht geschädigt werden. Die Menge der elektrisirten Luft ist proportional der glimmenden Fläche und die glimmende Messingscheibe wird daher immer den Ausschlag für den übergehenden Strom geben. Dafs wenn statt der Platinfläche eine Fläche gröfserer Ausdehnung benutzt wird, die Regel des Ventils nicht ohne Ausnahme bleibt, ist in den oben aufgeführten Versuchen wiederholt gezeigt worden.

Das Glimmen der negativen Elektricität an gröfsern

Flächen wird durch höhern Luftdruck so erschwert, daß Faraday es in freier Luft an dem abgerundeten Ende eines 0,3 Zoll dicken Metallstabes nicht mehr hervorbringen konnte (*exp. res.* 1530). Wenn auch das positive Glimmlicht an größern Flächen in freier Luft zu erhalten ist, so tritt es nie mit der Leichtigkeit und Lebhaftigkeit auf, wie das negative Glimmen in dünner Luft. Damit das Ventil wirke, muß daher stets die Luft darin stark verdünnt seyn; wird diese dichter, so hört die eigenthümliche Wirkung auf, und das Ventil wirkt nur als Lücke, welche von zwei Strömen zumeist dem dichtern den Uebergang gestattet.

Man denke sich die Fläche des Ventils negativ elektrisirt; sie wird glimmen und die von ihr fortgetriebene elektrisirte Luft wird an die Spitze des Ventils negative Elektrizität abgeben. Bei positiver Fläche wird weder Glimmen, noch Uebertragung von Elektrizität an die Spitze eintreten. Ist dagegen die Spitze negativ elektrisirt worden, so wird kein Erfolg eintreten; wenn sie aber positiv ist, die Fläche glimmen, von dieser negative Elektrizität fortgeführt werden und der Stiel der Fläche positiv zurückbleiben.

Diese Betrachtung führt zu der Regel für die Ladung der Kollektorplatte eines Condensators, die durch das Ventil mit einem Ende der Nebenspirale in Verbindung steht. Der mit der Nebenspirale verbundene Theil des Ventils wird abwechselnd durch den Nebenstrom positiv und negativ elektrisch, und die Kollektorplatte, welche (nach einer Unterbrechung) mit dem andern Theile des Ventils metallisch verbunden ist, wird in dem Sinne eines Stromes geladen, der im Ventile von der Spitze zur Fläche geht. Diese Regel bleibt nicht ohne Ausnahme, weil das bei der Betrachtung vernachlässigte Glimmen der Spitze des Ventils Einfluß gewinnen, und die elektr. Zeichen der Kollektorscheibe in die entgegengesetzten verwandeln kann. Durch besondere Vorsicht lassen sich indess, wie ich bei den Versuchen über Ladung des Condensators durch die Nebenströme gezeigt habe, diese Ausnahmen fast ganz vermeiden.

Nach dieser Ableitung, wie im Versuche, ist die Regel

für die normale Wirkung des Ventils die entgegengesetzte, je nachdem es auf einen vollständig verlaufenden Nebenstrom der Batterie einwirkt, oder auf einen unterbrochenen, bei dem ein Theil der in Bewegung gesetzten Elektricität auf einem Leiter zur Ruhe kommt. Ein zweites Beispiel dieser entgegengesetzten Wirkung wird unten an der Glühlampe nachgewiesen werden.

Die elektrischen Lichterscheinungen, von eng gestellten Bedingungen abhängig, unterliegen einer grossen Wandelbarkeit (*Faraday exp. resear. Ser. XIII*). Das Glimmen grösserer zusammengesetzter Flächen ist nicht mit der Sicherheit zu erhalten wie das einer Scheibe, der eine sehr kleine Fläche nahe steht. Daher die Unsicherheit der oben beschriebenen Ventile, die durch Veränderung des normalen Ventils entstanden sind. Trotz der Schwierigkeit, einige der aufgeführten Versuche aus den vorhandenen Erfahrungen über das Glimmen der negativen Elektricität abzuleiten, scheint mir der Zusammenhang der Ventilwirkung mit dem negativen Glimmen ausser Zweifel gesetzt. Damit aber ist ein Schritt vorwärts gethan. Es wird eine völlig räthselhafte Wirkung an eine bekannte, freilich nicht weniger räthselhafte, Erscheinung geknüpft und so die Zahl der Räthsel vermindert, die zu lösen sind.

Ventilwirkung der Flammen- und der Glüh-Lampe.

In der Einleitung ist bemerkt worden, dafs die einander entgegengerichteten Ströme einer drehbaren Magneto-Inductionsmaschine durch ein heftig angeblasenes Holzkohlenfeuer von einander getrennt werden. Es schien mir daher interessant einige Flammen zur Trennung des Nebenstromes der Batterie zu benutzen und ebenso die Glühlampe, von der ich guten Erfolg erwartete. Sind diese Versuche auch unsicher und höchst verwickelt, indem nicht nur ungleich gestaltete Elektroden, sondern auch eine veränderliche Gassäule und darin eine selbständige Elektricitätsentwicklung die Resultate bestimmen, so scheinen sie mir doch werth, hier anhangsweise mitgetheilt zu werden.

Aus der $3\frac{1}{2}$ Lin. breiten Kreisöffnung einer Bunsen'schen Messinglampe brannte eine Gasflamme, in welcher ein Platindraht $\frac{1}{4}$ Lin. dick 14 Lin. lang, vertikal an einem horizontalen Kupferdrahte befestigt war. Die Spitze des Platindrahts stand $5\frac{1}{2}$ Lin. über der Brennöffnung und berührte die Spitze des innern Flammenkegels, so daß ein großer Theil des Drahtes weißglühte. Der Kupferdraht und der Boden der Lampe wurden in den Schließdraht einer Nebenspirale, der das Galvanometer enthielt, entweder so eingeschaltet, daß der dem Hauptstrome gleichgerichtete Nebenstrom zuerst in die Flamme eintrat (*Flammenstellung*) oder so, daß er zuerst die Lampe traf (*Lampenstellung*). Positive Ablenkungen des Galvanometers zeigten die Wirkung des dem Hauptstrome gleichgerichteten, negative die des entgegengerichteten Nebenstromes. Durch die Hauptspirale wurde die in drei Flaschen angehäuften Elektrizitätsmenge 10 entladen. In 20 Versuchen erhielt ich nur positive Ablenkungen durch den Nebenstrom, aber viel größere, wenn die Flammenstellung als wenn die Lampenstellung gebraucht war.

Das Mittel aus 10 Beobachtungen bei

Flammenstellung war + 101,5 Scth.

Das Mittel aus 10 Beobachtungen bei

Lampenstellung war + 30,2 Scth.

(Ein Scalentheil = 1,14 Minute). Durch Einführung einer Röhre, welche den Luftzutritt am Boden der Lampe abschließt, in die Brennröhre wurde die Flamme leuchtend, sie brannte aus einem 4 Lin. langen Schlitz, über dem die Spitze des glühenden Platindrahts in 8 Lin. Entfernung stand. Unter 20 Versuchen kamen zwei negative Ablenkungen vor (bei Lampenstellung).

Mittel aus 10 Beobachtungen bei Flam-

menstellung + 97,6 Scth.

Mittel aus 10 Beobachtungen bei Lam-

penstellung + 31,2 Scth.

Jede dieser beiden Versuchsreihen zeigt, daß zwar der gleichgerichtete Nebenstrom bei beiden Stellungen der Lampe durch die Flamme ging, aber mit größerer Elektrizitätsmenge,

wenn er die Richtung von der Flamme zur Lampe hatte. Auch der entgegengerichtete Strom kann durch die Flamme gehn, wie die beiden negativen Ablenkungen zeigten, aber ebenso am leichtesten, wenn er die Richtung von der Flamme zur Lampe hat. Deutlicher tritt Diefs in den folgenden Versuchen hervor.

In den Docht einer metallenen Weingeistlampe war ein 18 Lin. langer $\frac{1}{4}$ Lin. dicker Platindraht gesteckt, der den Lampenboden berührte und einige Linien über den Docht hervorragte. Ueber der Spitze dieses Drahtes, $6\frac{1}{2}$ Lin. von ihr entfernt, stand die Spitze des glühenden Platindrahts.

Unter 21 Ablenkungen bei Flammenstellung waren 17 posit. 4 negat.

Unter 20 Ablenkungen bei Lampenstellung waren 5 posit. 15 negat.

Auf den Docht wurde eine enggewundene Spirale aus feinem Platindrahte gestellt und dafür gesorgt, dafs, wenn der Weingeist angezündet und die Flamme gelöscht war nur die obern Windungen der Spirale fortglühten. Eine Linie von diesen Windungen entfernt, vertikal darüber, stand die Spitze des $\frac{1}{4}$ Lin. dicken Platindrahts der vorigen Versuche. Trat der gleichgerichtete Nebenstrom zuerst in diesen Draht, so war die Ablenkung positiv und betrug im Mittel aus 15 Beobachtungen + 25 Scth.; trat der Strom zuerst in die glühende Spirale 10 mal positiv im Mittel + 3,5 und 5 mal negativ im Mittel — 3,2.

Die Flamme des Leuchtgases, des Weingeistes und die Dampfsäule der Glühlampe wirken demnach auf den Nebenstrom der Batterie in eben der Weise, wie nach Andrews das Kohlenfeuer auf magneto-elektrische Ströme; von den einander entgegengerichteten Strömen gehen die vorzugsweise durch die Dampfsäule, welche von oben nach unten gerichtet. Die Lampe mit den genannten Flammen stellt ein, wenn auch unvollkommenes Ventil vor, das auf den Nebenstrom in der Art wirkt, dafs die Flamme die Rolle der Fläche, die Lampe die Rolle der Spitze des normalen Ventils spielt. Diefs ist besonders an der Glühlampe auffallend,

wenn man sich des am Eingange beschriebenen Versuches erinnert, in welchem ein Strom am leichtesten zwischen einer Kugel und der darunter stehenden Glühlampe überging, wenn er von unten nach oben, von der Lampe zur Kugel gerichtet war. Aber dort war der Strom ein unterbrochener, er entstand dadurch, daß die beiden Elektricitäten von einander geschieden wurden, die eine von ihnen sich zerstreute, die andre auf einem Leiter zur Ruhe kam, während in den hier betrachteten Ablenkungsversuchen die Glühlampe auf einen vollständigen, in sich zurücklaufenden Strom wirkte, in welchem die geschiedenen Elektricitäten sich wieder vereinigten. Es ist dieselbe entgegengesetzte Wirkung wie die des Ventils, das am Nebenstrome zur Ladung eines Condensators und zur Ablenkung der Magnetsnadel benutzt wird.

Beiläufig bemerke ich, daß zu den Versuchen dieser Abhandlung, von welchen ich nur einen Theil aufgeführt habe, die Batterie mehr als tausendmal, zumeist mit der Elektricitätsmenge 10, geladen worden ist. Diefs wäre sehr beschwerlich gewesen, wenn ich dazu eine Elektrisirmaschine gebraucht hätte. Bei Anwendung von Holtz Elektrophormaschine mit Einer drehbaren Scheibe war die Mühe klein. Nicht nur, daß zur Drehung der 15zölligen Scheibe eine geringe Anstrengung der Hand genügte, so war diese nur nöthig bis zur Ladung der Batterie mit der Elektricitätsmenge 5, da die in Drehung verharrende Scheibe den Rest der Ladung ohne weiteres Zuthun lieferte.

**III. Ueber die bei der Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff erforderliche Temperatur und über die Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Modificationen eines Oxyds;
von W. Müller in Perleberg.**

Die Angaben über die Temperaturen, bei welchen die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff erfolgt, sind fast durchweg sehr unbestimmt und schwanken zwischen weiten Gränzen. Es war daher fraglich, ob die Reduction unter übrigens gleichen Verhältnissen jedesmal bei einem bestimmten Wärmegrad erfolgt. Aus der ganzen Reihe der im Folgenden beschriebenen Versuche ergibt sich nun mit Bestimmtheit, dafs ein solcher Zusammenhang zwischen Temperatur und Reduction existirt. Namentlich wurde auch keine Abweichung gefunden, wenn die Temperatur langsam oder wenn sie rasch gesteigert wurde. Nachdem dieses festgestellt war, erschien das Bestimmen des zur Reduction eines Oxyds nothwendigen Temperaturgrades als ein geeignetes Mittel dieses Oxyd zu characterisiren, und es wurde besonders zur Untersuchung verschiedener Modificationen desselben Oxydes angewandt.

Die Temperaturbestimmungen wurden mit Hülfe eines Sandbades ausgeführt. In demselben befand sich ein bis 360° getheiltes Quecksilberthermometer neben der das Oxyd enthaltenden Glasröhre. Diese Glasröhre war rechtwinklig gebogen und an dem einen Ende zugeschmolzen. Sie wurde durch den mit Wasser abgesperrten offenen Schenkel mit Wasserstoff gefüllt. Die beginnende Einwirkung wurde durch das Steigen des Wassers in dem freien Schenkel angezeigt.

Durch diese Vorrichtung war das Gas mit dem Oxyde in demselben Raume festgehalten und beide mußten gleiche Temperatur annehmen, wie es bei der gewöhnlichen Reduction, wenn das Gas an dem Oxyde vorbeiströmt, wohl

meistens nicht der Fall ist. Wenn auch bei dem Apparate Schwankungen um einige Grade nicht zu vermeiden waren, so erwiesen sich die Bestimmungen doch für die angegebenen Zwecke fast in allen Fällen hinreichend genau.

Zunächst wurde die Einwirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd untersucht. Derselbe kam im feuchten Zustande zur Verwendung, ein Umstand, bei dem zu bedenken war, ob nicht das durch die Reduction gebildete Wasser sofort mit dem reducirten Eisen wieder Wasserstoff bilden würde, so dass eine Abnahme des Gasvolumens nicht zu bemerken wäre. Da jedoch der Wasserstoff in bedeutend überwiegender Menge vorhanden war, so konnte diese Störung wenigstens im Anfang der Reaction nicht erwartet werden, und das ergab sich denn auch aus der Beobachtung.

Eisenoxyd, durch schwaches Glühen von metallischem Eisen an der Luft erhalten, zeigte die erste Reaction als das Thermometer die Temperatur des Sandbades zu 286° angab. Als die Temperatur sank, hörte die Einwirkung auf, und bei neuem Erwärmen fing das Wasser bei 288° wieder an zu steigen. Es wurde nun von Neuem Eisenoxyd durch lange anhaltendes Glühen von metallischem Eisen an der Luft hergestellt. Dasselbe entwickelte mit Salzsäure nur noch eine Spur von Gas und hatte das spezifische Gewicht 4,7. In sechs Versuchen zeigte sich die Einwirkung bei folgenden Temperaturen: 282° , 288° , 288° , 282° , 287° , 284° . Dieses Eisenoxyd hat also unzweifelhaft einen bestimmten Reductionspunkt, der sich als Durchschnitt aus den vorliegenden Versuchen zu 285° ergeben würde. Wurde die Correctur für die zu geringe Wärme des über dem Sandbade stehenden Quecksilberfadens angewandt, so ergab sich die Zahl 293.

Ein anderes Eisenoxyd, aus salpetersaurem Salze und Ammoniak erhalten, zeigte die Einwirkung bei der Temperatur von 286° , also wie das vorige Oxyd.

Um einen etwaigen Einfluss des vorhandenen Wasserdampfs auf die Reductionstemperatur, der nach früheren ¹⁾

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 336.

Erfahrungen eintreten konnte, kennen zu lernen, wurden in zwei Versuchen die beiden Oxyde im trockenen Zustande mit Wasserstoff erwärmt. Die Glasröhre war in diesen Fällen durch Quecksilber abgesperrt, in der Röhre schwammen auf dem Quecksilber Stückchen von Chlorcalcium, und das Sandbad wurde von Zeit zu Zeit auf eine Temperatur von über 100° gebracht. Es ist äußerst schwierig auf diese Weise alle Feuchtigkeit zu entfernen, dieselbe wird von dem Oxyde sehr lebhaft angezogen. Nachdem das Oxyd beim Erwärmen keine sich an die Glasröhre verdichtende Feuchtigkeit mehr zeigte, wurde noch längere Zeit abgewartet, bevor der Versuch begann. Bei dem durch Glühen an der Luft gewonnenen Oxyde begann jetzt die Einwirkung erst über 330° , bei dem durch Fällung erhaltenen bei 305° . Die Temperatur der Reduction war also eine höhere, wenn Wasserstoff und Eisenoxyd im trockenen Zustande auf einander einwirkten. Dafs sie in den beiden Versuchen verschieden gefunden wurde, hatte vielleicht seinen Grund in einem im letzten Falle noch zurückgehaltenen Rest an Wasserdampf.

Auch durch Beimengung von Stickstoff wurde die Temperatur der Reduction geändert, jedoch in entgegengesetzter Weise als durch Wasserdampf, sie wurde in zwei Versuchen höher gefunden.

Im feuchten Zustande wurde Wasserstoff ferner zusammengebracht mit Eisenoxyd, das aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt war. In drei Versuchen ergab sich die für die Reduction nothwendige Temperatur zu 278° , 278° und 279° .

Brauneisenstein wurde von Wasserstoff bei 277° reducirt. Eine wesentliche Abweichung konnte in diesen Resultaten von den früheren nicht angenommen werden; sie war vielleicht lediglich dem Umstande zuzuschreiben, dafs bei den beiden letzteren Oxyden ein tieferes Sandbad zur Verwendung gekommen war.

Die bis jetzt angeführten Zahlen stimmen mit den Beobachtungen von Magnus, der die Reduction bei einer der

Siedehitze des Quecksilbers nahen Temperatur angiebt, wie mit denen von M. Siewert¹⁾ überein. Nach Siewert beginnt nämlich die Reduction zwischen 280° und 300°. Dafs indessen, wie in der letzteren Arbeit angegeben, unterhalb 300° das Oxyd zu Oxydul reducirt werde und erst bei dem Siedepunkte des Quecksilbers metallisches Eisen entstehe, konnte nicht beobachtet werden. Als in einem speciell für diesen Zweck angestellten Versuche die Temperatur in dem Sandbade nur bis 300° gesteigert wurde, fand bei der nachherigen Behandlung der reducirten Masse mit Salzsäure eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt. Das hier angewandte Gas war indessen nicht solchen Reinigungsmethoden unterworfen wie sie dort angegeben sind.

Alle bisher der Reduction unterworfenen Eisenoxyde zeigen den Säuren gegenüber sich in gleicher Weise leicht löslich. Es fragte sich, ob die von Säuren schwerer angreifbaren Oxyde dem Wasserstoff gegenüber ebenfalls eine Abweichung zeigen würden. Zur Prüfung dieser Frage wurde das durch Ammoniak gefällte Oxyd einer heftigen Rothglühhitze unter einer Decke von Kochsalz unterworfen. Das unter dem geschmolzenen Salze fortgenommene Oxyd wurde von Salzsäure nur schwierig gelöst und war also für den genannten Zweck geeignet. Dasselbe wurde mit Wasserstoff über $\frac{1}{4}$ Stunde bei einer Temperatur von 315° erhalten, ohne dafs die geringste Einwirkung zu bemerken war. Erst bei der Siedehitze des Quecksilbers begann die Reduction. Die Temperatur war also von den vorher beobachteten wesentlich verschieden. Wenn es nun dem Verfasser auch an einem Apparate fehlte, um die höheren Temperaturen zu bestimmen, so liefs sich doch durch Nebeneinanderstellen und gleichmäfsiges Erwärmen mehrerer Glasröhren erkennen, welches von zwei Oxyden bei einer niedrigeren Temperatur reducirt würde. In dieser Weise wurde gefunden, dafs das als *Caput mortuum* käufliche Eisenoxyd, welches auch erst oberhalb des Siedepunkts vom Quecksilber eine Einwirkung zeigt, früher reducirt wird als Hammerschlag und dieser

1) Jahresbericht von Will 1864, S. 265.

wieder entschieden früher als das krystallisirte Eisenoxyd, der Eisenglanz, bei dem eine Steigerung der Temperatur bis zur Rothglühhitze erforderlich ist.

Man hätte demnach für Eisenoxyd drei verschiedene Modificationen anzunehmen: das gefällte oder durch schwaches Glühen des Metalls an der Luft erhaltene, das durch eine starke Glühhitze veränderte (*Coput mortuum*) und das krystallisirte.

Als zweites Oxyd wurde Kupferoxyd der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Die im Anfange für dasselbe gewonnenen Resultate stimmten mit späteren nicht überein, der Grund davon lag wohl in einer Verunreinigung des angewandten Oxyds. Als dasselbe später sorgfältig gereinigt war, fanden keine Abweichungen mehr statt. Auch in einer frühern ¹⁾ Mittheilung über das Verhalten von Kupferoxyd, Wasserstoff und Stickstoff angegebene Data sind hiernach zu berichtigen, wenn auch der Sache nach nichts geändert wird. Von den erwähnten anfänglichen Resultaten abgesehen, lieferte die Untersuchung folgende Ergebnisse.

Aus schwefelsaurem Salze durch Natron gefälltes und bis 300° erhitztes Oxyd zeigte den Anfang der Einwirkung bei 135° und 136°. Da das schwefelsaure Kupferoxyd schon unterhalb 120° reducirt wird, so muß die Schwefelsäure sorgfältig entfernt werden, wenn bei dem zuletzt genannten Oxyd der Reductionspunkt richtig gefunden werden soll.

Dasselbe Oxyd stark geglüht, wurde reducirt bei 140°, 140°, 145°, 145°, 135°.

Aus salpetersaurem Salze durch Natron gefälltes und bis zur Rothgluth erhitztes Kupferoxyd wurde $\frac{1}{2}$ Stunde bei einer Temperatur von 120° bis 125° erhalten, ohne dafs irgend eine Veränderung eintrat. Beim Erhitzen bis 140° zeigte sich dann eine lebhafte Einwirkung, die bei allmählicher Abnahme der Temperatur bis 132° sich fortsetzte, auch bei 130° noch eben bemerkt werden konnte, nachher aber aufhörte. Von neuem wurde die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde zwi-

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 345.

schen 116° und 123° gehalten, ohne dafs eine Reduction zu bemerken war. Als dann das Thermometer $\frac{1}{2}$ Stunde bei 126° gestanden hatte, war eine geringe Menge Wasserstoff verschwunden, und bei Erhöhung der Temperatur wurde die Einwirkung lebhaft.

Eine Beimengung von Stickstoff verhinderte nicht, dafs bei einer bis 140° gesteigerten Temperatur aller vorhandene Wasserstoff von diesem durch Fällung erhaltenen Kupferoxyd oxydirt wurde.

Ein durch Glühen an der Luft aus metallischem Kupfer hergestelltes Oxyd dagegen wurde auch bei 140° und 135° reducirt; aber in einer Atmosphäre von Stickstoff und Wasserstoff erhitzt zeigte es bei 193° noch keine Einwirkung.

Ein von Neuem durch Glühen des salpetersauren Salzes dargestelltes Oxyd wurde durch Wasserstoff bei 140° reducirt. Nachdem dem Wasserstoff ungefähr ein gleiches Volumen Stickstoff zugesetzt war, konnte es $\frac{3}{4}$ Stunde bis 190° und nachher $1\frac{1}{4}$ Stunde bis 192° erhitzt werden, ohne dafs irgend eine Veränderung zu bemerken war. Bei 205° war die erste Einwirkung zu erkennen. Bei einer Wiederholung dieses Versuches waren auf 8 Cubikcent. Wasserstoff 7 Cubikcent. Stickstoff genommen. Die Temperatur wurde $3\frac{1}{4}$ Stunde zwischen 136° und 165° gehalten, ohne dafs eine Veränderung sichtbar wurde. Am folgenden Tage zeigte sich eine erste Einwirkung bei 193° , die Temperatur wurde erniedrigt und eine Stunde zwischen 148° und 172° erhalten, und es blieb dabei der Stand des Wassers in der Glasröhre unverändert. Bei 205° war die Einwirkung wieder mit Bestimmtheit zu bemerken.

Wenn auch so die Wirkung des Stickstoffs über allen Zweifel nachgewiesen war, so konnte doch bis jetzt ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Menge des vorhandenen Stickstoffs und der Höhe der Temperatur nicht erkannt werden.

Während zu den vorher beschriebenen Versuchen der Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure hergestellt war,

wurde nun der nach der Angabe von Runge¹⁾ aus Kali und Zink in Berührung mit Eisen gewonnene geruchlose Wasserstoff mit Kupferoxyd erwärmt, welches durch Glühen von salpetersaurem Salze dargestellt war. Die Einwirkung wurde bei 140° deutlich wahrgenommen.

Um festzustellen, ob Kupferoxydul bei einer anderen, vielleicht höheren Temperatur reducirt wird als Kupferoxyd, wurden zwei mit diesem Oxyde versehene Glasröhren in dem Sandbade erwärmt. Sie ließen gleichzeitig eine lebhaftere Einwirkung erkennen als das Thermometer die Temperatur von 135° anzeigte. Das Oxydul erfordert also keine höhere Temperatur als das Oxyd, und diese Thatsache stimmt auch ganz gut mit der Wahrnehmung überein, daß bei allen Reductionen des Kupferoxyds sofort metallisches Kupfer zu bemerken war, daß also nicht erst Oxydul gebildet wurde.

Die mit den verschiedenen Oxyden angestellten Versuche ergeben als Durchschnittszahl für die Reductionstemperatur 135°. Der größte Unterschied zeigt sich für das durch Fällung erhaltene braunschwarze und das aus dem salpetersauren Kupferoxyd durch Glühen dargestellte schwarze Oxyd. Namentlich spricht das Verhalten beider gegenüber einer Atmosphäre von Stickstoff und Wasserstoff dafür, sie als verschiedene Modificationen anzusehen.

Kobaltoxyd, aus kohlen saurem Oxydul und Chlorkalklösung erhalten, zeigte eine deutliche Einwirkung unterhalb 132°, bei 125° und wieder unterhalb 132°. Die Einwirkung dauerte bei einer etwas höher steigenden Temperatur längere Zeit fort, indem nach Bedürfnis Wasserstoff zugeleitet wurde. Als keine Veränderlichkeit mehr im Stande des Wassers zu bemerken war, wurde stärker erhitzt, und es zeigte sich bei 195° von Neuem eine lebhaftere Reaction. Auch jetzt wurde die vollständige Reduction noch nicht herbeigeführt, die Einwirkung wurde unmerklich und begann wieder lebhaft bei 280°. Schließ lich war metallisches Kobalt vorhanden.

1) Pogg. Ann. Bd. XVI, S. 130.

Als das Oxyd von der vorigen Darstellung durch Erhitzen an der Luft in Oxyduloxyd Co_3O_4 übergeführt war, begann die Reduction bei 195° . Ein aus salpetersaurem Oxydul durch Erhitzen hergestelltes Oxyduloxyd zeigte die Einwirkung bei 197° und 200° . Die Reaction geht jedesmal im Anfang recht lebhaft vor sich, sie wird allmählig sehr schwach und das vollständige Ende ist auch nach mehrstündigem Erwärmen kaum zu erreichen. Ein längere Zeit bis 240° mit Wasserstoff erhitztes Präparat wurde auf den Gehalt an Sauerstoff dadurch untersucht, daß das Volumen des bei höherer Temperatur oxydirten Wasserstoffs bestimmt wurde. Eine lebhafte Einwirkung zeigte sich erst über 320° , und es wurden verbraucht $38\frac{3}{4}$ Cubikcent. Wasserstoff, die 0,028 Grm. Sauerstoff anzeigten, während das Gewicht des reducirten Kobalts 0,100 Grm. betrug. Der gebildete Körper hatte demnach annähernd die Zusammensetzung des Kobaltoxyduls, aber es war doch noch etwas überschüssiger Sauerstoff vorhanden, denn das reine Oxydul hätte nur 0,0266 Grm. an Gewicht verlieren müssen.

Der Hergang bei der Reduction des Kobaltoxyds erklärt sich demnach so, daß bei 125° die Ueberführung in Oxyduloxyd beginnt, bei 197° fängt das Oxyduloxyd Co_3O_4 an Sauerstoff abzugeben, und oberhalb 320° wird das Oxydul reducirt. Da das die letztere Temperatur angegebende Oxydul noch etwas überschüssigen Sauerstoff enthielt, so muß dieselbe als ein Minimum angesehen werden.

Nickeloxyd wurde wie das Kobaltoxyd aus Oxydul und Chlorkalklösung dargestellt. Dasselbe zeigte im ersten Versuche unterhalb 110° eine deutliche Einwirkung gegenüber dem Wasserstoff, im zweiten Versuche wurde dieselbe bei 105° gefunden. Die Einwirkung hörte nach einiger Zeit auf, und begann von Neuem lebhaft bei einer der Siedehitze des Quecksilbers nahen Temperatur.

Oxydulhydrat, bei Abschlufs von Luft geglüht, liefs die beginnende Reduction bei 196° , 192° und 197° erkennen. Als dieselbe aufgehört hatte, wurde stärker erhitzt und das Wasser in der Glasröhre fing bei 270° wieder an lebhaft

zu steigen. Es mußte demnach auf die Bildung einer zwischen dem metallischen Nickel und dem Oxydul stehenden Oxydationsstufe geschlossen werden, welche bei der letzten Temperatur in Metall übergeführt wurde.

Um die Zusammensetzung desselben zu erfahren, wurde eine bestimmte Menge des Oxyduls längere Zeit mit Wasserstoff bis 240° erhitzt. Auch hier hörte die lebhaftere Einwirkung bald auf, nachher aber dauerte es lange, bevor das Ende der Reaction zu erkennen war. Nachdem das Volumen des Gases sich längere Zeit hindurch nicht mehr verändert hatte, wurde die Menge des noch vorhandenen Sauerstoffs bestimmt. Auf eine Gewichtsmenge an metallischem Nickel von 0,131 Grm. wurden bei der Reduction $28\frac{3}{4}$ Cubikcent. Wasserstoff verbraucht. Demnach waren 0,0206 Grm. Sauerstoff gefunden, während das Nickelsuboxyd Ni_2O 0,018 Grm. enthalten mußte. Bei einem zweiten Versuche verloren 0,228 Grm. des bis 230° mit Wasserstoff erhitzten Oxyduls 0,029 Grm. Sauerstoff, während der Formel Ni_2O 0,0276 Grm. entsprechen würden. Von Neuem wurden 0,100 Grm. Nickeloxydul mit Wasserstoff bis zu 230° und 240° erwärmt. Nachdem in zwei Stunden eine Veränderung nicht bemerkt war, wurde der Verlust des Oxyduls durch Wägung des gebildeten Products mit der Glasröhre zu 0,014 Grm. gefunden. Bei der Reduction zu Metall ergab sich dann noch ein Gewichtsverlust von 0,008 Grm. Die Ueberführung in das Suboxyd Ni_2O hätte in beiden Fällen eine Gewichtsveränderung um 0,0108 Grm. verlangt.

Bei einem nach der Methode von Wackenroder¹⁾ gereinigten Nickeloxydul ging die Einwirkung des Wasserstoffs noch ungleich langsamer von statten als bei dem vorher genannten aus käuflichem Nickelmetall dargestellten Oxydul. Nach zweitägigem Erhitzen war noch kein Ende zu erkennen. Zu einem letzten Versuche wurde deshalb das Oxydul wieder aus dem früher verwandten Metall durch Salpetersäure und Natron dargestellt. Als das Oxydul län-

1) Arch. d. Pharm. Bd. XVI, S. 128.

gere Zeit bis 230° hin der Reduction unterworfen gewesen war, wurde der Stand des Wassers in der Glasröhre notirt und dann wurde bei einer Temperatur von 210° eine Stunde lang erwärmt. Es war keine Veränderung zu bemerken, dennoch wurde das Wärmen 3 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit die Temperatur bis 240° gestiegen war. Nach Ablauf dieser Zeit war eine Verringerung des Volumens von Wasserstoff deutlich zu erkennen, wenn sie auch nicht sehr bedeutend war. Angewandt waren bei diesem Versuche 0,217 Grm. Nickeloxydul und bis jetzt verschwunden $34\frac{1}{2}$ Cubikcent. Wasserstoff. Zur völligen Reduction wurden zuletzt noch $35\frac{1}{2}$ Cubikcent. Wasserstoff verbraucht, deren Einwirkung unter 270° begann. Es waren also 0,024 Grm. und 0,0257 Grm. Sauerstoff abgegeben, die für das Suboxyd berechnete Zahl ist in beiden Fällen 0,0235. Die Uebereinstimmung ist hier so annähernd, daß man in der That die Bildung des Suboxyds Ni_2O annehmen muß. Das Suboxyd löst sich in verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure langsam unter Entwicklung von Wasserstoff auf.

Die für die Reduction nothwendigen Temperaturen sind nach den vorstehenden Versuchen: für Nickeloxyd 105° , für Nickeloxydul 194° und für Nickelsuboxyd 270° .

Zinkoxyd, auf trockenem Wege oder durch Fällung erhalten, war bei einer von der Glasröhre ausgeschalteten Glühhitze nicht zu reduciren.

Braunstein wurde reducirt unterhalb 210° , bei 198° und bei 206° , im Durchschnitt bei 202° . Das Product der Reduction war in allen Fällen ein braunes Pulver-Oxyduloxyd, grünes Oxydul war niemals wahrzunehmen.

Das krystallisirte Oxyd, der Braunit, wurde erst bei anfangen der Rothglühhitze reducirt. Das Oxydhydrat, der Manganit, zeigte zwar bei 230° eine anfangende Einwirkung, indessen sie blieb recht schwach, obgleich bis 290° erwärmt wurde.

Manganoxyduloxyd, aus dem gefällten Oxydul durch Glühen an der Luft gewonnen, zeigte bei längerem Erhitzen bis 330° nicht die geringste Einwirkung, oberhalb des Siede-

punkts vom Quecksilber war dieselbe deutlich zu bemerken aber schritt nur langsam vorwärts.

Antimonsäure Sb O_3 wird bei 215° langsam reducirt. Antimonige Säure Sb O_3 wird bei einer etwas über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur zu metallischem Antimon.

Arsensäure As O_3 wurde unterhalb 150° und bei 145° reducirt. Bei 200° wurde die Bildung von arseniger Säure dadurch angezeigt, daß sich dieselbe in Form von glänzenden Krystallen an die obere Wand der Glasröhre ansetzte. Arsenige Säure, im Sandbade bis über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, gab nichts von ihrem Sauerstoff ab.

Zinnoxid, aus Zinn und Salpetersäure dargestellt, also Metazinnsäure, wurde bei 173° , 178° und 174° reducirt. Die in Säuren lösliche Zinnsäure, welche man aus Zinnchlorid und Ammoniak erhält, zeigte bei längerem Erwärmen bis 180° keine Veränderung, erst gegen 210° wurde sie reducirt. Da ein letzter Rest von Salmiak von diesem Oxyde nicht gut zu entfernen war, durch denselben aber die Reaction des Wasserstoffs beeinflusst werden konnte, so wurde versucht diesen Rest durch vorsichtiges Erhitzen des Zinnoxids bis 200° fortzuschaffen. Das so behandelte Oxyd wurde nachher auch in der That bei 174° reducirt, es war aber auch nur theilweise mehr in Salzsäure löslich, der übrige Theil also in die andere Modification übergegangen, und dieser konnte nun bei der niedrigeren Temperatur reductionsfähig seyn. Ein von Neuem hergestelltes lösliches Oxyd wurde gegen 195° reducirt.

Die Reductionstemperatur dieses Oxyds kann demnach doch wohl bei 200° ungefähr angenommen werden, während die des anderen bei 174° liegt. Das letztere wurde längere Zeit bis über 200° erhitzt, ohne daß sich metallisches Zinn bildete, es war ein gelbbraunes Oxyduloxyd entstanden.

Bleioxyd, aus salpetersaurem Bleioxyd durch Glühen gebildet, wurde bei 310° bis 315° in metallisches Blei übergeführt. Die Reaction begann mit Mennige bei derselben Temperatur und hatte denselben Erfolg. Bei Anwendung

von Bleisuperoxyd verschwand zwischen 155° und 160° eine bemerkenswerthe Menge von Wasserstoff ziemlich rasch, die Reaction wurde jedoch bald nachher sehr schwach.

Rothes Quecksilberoxyd wurde bei 230° reducirt. Bei Erniedrigung der Temperatur war noch eine Einwirkung bei 220° zu erkennen, bei 200° hatte sie vollständig aufgehört, und bei stärkerem Erhitzen begann sie wiederum bei 230° . Es bildete sich metallisches Quecksilber.

Das durch Eingießen von salpetersaurem Salze in überschüssige Kalilauge erhaltene gelbe Quecksilberoxyd wurde mit Wasserstoff erwärmt unterhalb 140° , bei 125° und 128° , im Durchschnitt bei 127° zu Metall. Die Verschiedenheit der beiden Oxyde war also auf das deutlichste zu erkennen, und bei der so gefundenen leichteren Reducirbarkeit des gelben Oxyds erklärt sich nun auch die Beobachtung von Pelouze ¹⁾, dafs Chlor auf das gelbe Oxyd so außerordentlich viel heftiger einwirkt.

Nach Woehler's ²⁾ Angabe wird Silberoxyd bei 100° von Wasserstoff reducirt. Da indessen ein erster Versuch eine niedrigere Temperatur ergeben hatte, die Verdampfung des dem Silberoxyd anhaftenden Wassers aber die Beobachtung im Anfange erschwerte, so wurde später das durch Erhitzen an der Luft getrocknete Oxyd in die trockene Glasröhre hineingegeben und dann durch den mit Wasser abgesperrten offenen Schenkel der Röhre längere Zeit Wasserstoff eingeleitet und so die Luft entfernt. Bei einem aus salpetersaurem Silberoxyd durch Kalilauge gefällten Oxyde zeigte sich nun die Einwirkung bei folgenden Temperaturen: unter 78° , 75° , unter 78° , 73° , 74° . Das aus salpetersaurem Silberoxyd, reinem kohlen-sauren Natron und Erhitzen bis 230° erhaltene Oxyd liefs schon bei 70° eine anfangende und bei 75° eine lebhaft Reduction erkennen. Als Mittelzahl kann man aus diesen Versuchen 75° für die zur Reduction nothwendige Temperatur annehmen.

Goldoxyd, aus Goldchlorid durch kohlen-saures Natron

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 46, S. 195.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 30, S. 4

gefällt und bei 110° getrocknet, wurde bei 85° langsam reducirt. Das aus Goldoxyd-Magnesia nach der Methode von Pelletier durch verdünnte Salpetersäure abgeschiedene Oxyd zeigte eine Einwirkung bei 96° , 85° , und bei einer Temperatur, die 94° nicht überschritt, wurde es vollständig zu Metall. Das nach derselben Methode mit concentrirter Salpetersäure dargestellte und bei 130° getrocknete fast schwarze Oxyd liefs die Reduction bei 62° und 65° deutlich erkennen.

Das aus Platinoyd-Natron und verdünnter Salpetersäure dargestellte hydratische Platinoyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoff lebhaft angegriffen und in Platinmohr übergeführt. Dieser Platinmohr vereinigte in die Glasröhre gebrachtes Knallgas sofort lebhaft zu Wasser. Der Versuch wurde mit neu hergestelltem Platinoyd ganz mit demselben Resultate wiederholt. Darauf wurde das bei einer Temperatur von etwas über 100° getrocknete Oxyd angewandt, und auch dieses wurde durch Wasserstoff zu Platinmohr.

Diese von dem Verfasser noch nirgends verzeichnet gefundene Thatsache durfte bei der Erklärung der Contractwirkungen des Platins wesentlich zu Gunsten der Oxydationstheorie sprechen.

Die Ausdehnung der Reductionsversuche auf Chlor- und Schwefelmetalle war im Allgemeinen nicht durchzuführen. Bei den Versuchen in dieser Richtung wurden jedoch einige auffallende Erscheinungen beobachtet, die hier mitgetheilt werden sollen.

Goldchlorid zeigte beim Erhitzen mit Wasserstoff bis 200° , ja in einem Falle bis 250° keine irgend lebhaftere Einwirkung. Bei stärkerem Erhitzen entstanden Explosionen in der Glasröhre, offenbar durch Vereinigung des Wasserstoffs mit gasförmigem Chlor. Wie spätere Versuche ergaben, wird auch bei schwächerer Hitze gasförmiges Chlor dem Wasserstoff beigemischt, dasselbe war nämlich durch den Geruch und die Jodkaliumreaction deutlich nachzuweisen. Allmählich findet dann die Bildung von Chlorwasser-

stoff statt. Trotzdem also, daß hier der Wasserstoff mit dem in den *status nascendi* tretenden Chlor zusammentrifft, erfolgt keine Verbindung.

Platinchlorid liefs bei 85° eine mäßig lebhafte Einwirkung erkennen, die bei 165° ganz lebhaft wurde. Es bildete sich Platinschwamm, der Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vereinigte.

Chlorsilber und Chlorblei wurden bei den durch das Quecksilberthermometer zu beobachtenden Temperaturen nicht verändert.

Schwefelgold, aus Goldchlorid und Schwefelwasserstoff dargestellt, gab beim Erhitzen mit Wasserstoff bis 200° sich sublimirenden Schwefel ab, ohne daß eine Spur von Schwefelwasserstoff zu erkennen war, ja dieser wurde selbst beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze nicht gebildet.

Schwefelplatin, aus Platinchlorid durch Schwefelwasserstoff erhalten, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoff reducirt, wie das auch Böttger schon beim Einfach-Schwefelplatin gefunden hat. Die Einwirkung war jedoch selbst bei vorgelegter Kalilauge so schwierig zu beobachten, daß es schon deshalb nicht rathsam erschien diese Versuche fortzusetzen.

Da sich für alle untersuchten Oxyde eine bestimmte Reductionstemperatur ergeben hatte, so konnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht eine quantitative Bestimmung eines Gemenges mehrerer Oxyde dadurch bewirkt werden könnte, daß man die Temperatur bei der Einwirkung des Wasserstoffs auf einer bestimmten Höhe hielte. Es war dann nur der Gewichtsverlust zu bestimmen oder das Volumen des bei dieser Temperatur verbrauchten Wasserstoffs zu messen. Der allgemeineren Anwendung dieser Methode stellten sich jedoch zwei Hindernisse entgegen. Bei einigen Gemengen war ein Ende der Reaction bei einer bestimmten Temperatur auch nach längerer Einwirkung nicht zu erreichen und andererseits waren die Reductionstemperaturen der Oxyde in den Gemengen vielfach andere als der Oxyde für sich. Um die letztere Behauptung zu constatiren, mögen

die folgenden Versuche angeführt seyn. Eine Lösung von Eisenchlorid und von Kupferchlorid wurde durch Natron gefällt und der Niederschlag mit Wasserstoff erwärmt; er liefs bei 112° die anfangende Reduction ganz deutlich erkennen, während vorher für Kupferoxyd die Reductionstemperatur zu 135° gefunden war. Ein von Neuem gebildeter Niederschlag gab die Temperaturen von 110° und 110° . Selbst die weniger innige Berührung, die durch Mischen der trockenen Oxyde in der Reibschale hervorgebracht wird, machte sich noch geltend. Als nämlich zwei Glasröhren neben einander in dasselbe Sandbad gebracht wurden, von denen die eine das Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, die andere dasselbe Kupferoxyd rein enthielt, begann zwar die Einwirkung in beiden Röhren ziemlich bei derselben Temperatur; aber sie war bei dem Gemenge der beiden Oxyde ungleich lebhafter. Auch durch andere Körper wurde die Reductionsfähigkeit des Kupferoxyds verändert. Als dasselbe mit Kalk zusammen durch Natron gefällt war, wurde es bei 110° und 110° reducirt. Kupferoxyd mit feinem Sand gemengt zeigte nicht die geringste Einwirkung als es eine Stunde lang bei einer Temperatur von 135° ungefähr gehalten wurde, selbst ein längeres Erhitzen bis 153° genügte nicht, und erst bei 160° gab sich die Reduction zu erkennen. Beigemengter Graphit bewirkte eine Verzögerung bis 145° und liefs selbst beim Erhitzen bis 75° keine lebhaft Reaction eintreten.

Die Anwendbarkeit der angegebenen Methode zur quantitativen Analyse mufs daher in jedem einzelnen Falle einer genauen Prüfung unterworfen werden. Unter den versuchten Analysen war eine, die sich leicht ausführbar erwies und gute Resultate ergab, nämlich die Bestimmung des Kupferoxyds und Eisenoxyds, wie durch eine Analyse des Kupferkieses festgestellt wurde.

IV. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch Sylvin; von H. Knoblauch.

(Vorgetragen in der physikalischen Section der Naturforscher-Versammlung in Dresden am 19. September 1868 und in der naturforschenden Gesellschaft zu Halle am 24. October 1868.)

Das eigenthümliche Verhalten, welches das *Chlornatrium* gegenüber den verschiedenartigen Wärmestrahlen, welche sämmtlich dasselbe in gleichem Verhältniß hindurchläßt, darbietet¹⁾, hat die Frage nahe gelegt, ob etwa auch das *Chlorkalium*, welches in Stafsfurth in so schönen Sylvinkrystallen zu Tage getreten ist, Aehnliches zeige.

1. Seit Anfang des verflossenen Sommers mit dieser Erörterung beschäftigt, begann ich die Versuche mit dem Durchgange derjenigen Wärmestrahlen, welche überhaupt in jeder Beziehung am meisten von einander unterschieden sind, der Strahlen der Sonne und derjenigen einer Wärmequelle von etwa 100° C. Jene durch einen Heliostatenspiegel horizontal gerichtet, diese von einem, mittelst Gasflamme erhitzten Eisen-cylinder ausgehend, brachten nach einander eine Ablenkung von 25° an einem Thermomultiplikator hervor. In ihren Gang wurden der Reihe nach Platten von Sylvin von 3,5 bis 4,5 Millimeter Dicke eingeschaltet, deren erste Exemplare ich der Güte des Hrn. Apothekers Hermann, die letzten vorzüglich klaren der des Hrn. Bergwerks-Directors Pinno in Stafsfurth verdanke. Das Ergebniß war, daß je eine und dieselbe Platte stets denselben Antheil zur Thermosäule gelangen liefs, bei der dickesten und wenigst klaren 66, bei der dünnsten und klarsten 95 von 100 der auf die Vorderfläche derselben einfallenden Wärmemenge, die Strahlen mochten von der Sonne oder dem dunkel heißen Metallcylinder ausgehen. Herr Magnus hat, mit derselben Frage beschäftigt, die Wärme eines Gefäßes mit kochendem Wasser in ihrem Durchgange durch Sylvin mit der einer Lo-

1) Diese Ann. Bd. CXX, S. 191.

catelli'schen Lampe verglichen und von jener 76 Proc., von dieser 71,8 Proc. durch eine Sylvinplatte von 26^{mm} Dicke hindurchgehen sehen. Von ihm ist die reichliche und für diese Wärmegruppen gleiche Durchstrahlbarkeit des Sylvins zuerst ¹⁾ bekannt gemacht worden.

Verschiedenartige Wärmestrahlen werden ferner aus einer und derselben Wärmequelle erhalten, indem man sie durch eine oder die andere diathermane Substanz hindurchgehen läßt. So unterscheiden sich die durch ein rothes, orangefarbenes oder blaues Glas hindurchgedrungenen Sonnenstrahlen sowohl unter sich als von den directen Strahlen ²⁾. Nichts desto weniger läßt die Sylvinplatte sie sämmtlich in ganz demselben (oben bezeichneten) Verhältniß hindurch.

Dasselbe gilt, wenn die Verschiedenheit der Wärme durch diffuse Reflexion von rauhen Flächen (weißem Papier, Carmin, Metall oder dergl.) herbeigeführt war.

2. Das *Mattschleifen der Oberfläche* einer diathermanen Platte beeinträchtigt den Durchgang der Wärmestrahlen und zwar hemmt es, ohne eine auswählende Absorption hervorzurufen ³⁾, den Durchlaß paralleler z. B. der Sonnenstrahlen am meisten, weniger den der Strahlen näher stehender Wärmequellen, welche ihre Strahlen von vielen Punkten aus nach allen Seiten hin zerstreuen, wie einer Argand'schen Lampe oder eines erhitzten Cylinders. Bei Gläsern und anderen Substanzen, welche jene bedeutend besser als diese hindurchlassen, tritt dieß weniger hervor; vom matten Steinsalz, dessen gleichmäfsig diathermane Masse keinen Unterschied zwischen den verschiedenartigen Wärmestrahlen macht, werden die Strahlen der Sonne auch dem absoluten Werthe nach weniger reichlich als die der Wärmequelle von 100° hindurchgelassen ⁴⁾.

Zu diesem, unter den matten Körpern bisher vereinzelt

1) Diese Ann. Bd. CXXXIV, S. 302.

2) Vergl. unt. And. diese Ann. Bd. CXX, S. 255.

3) Diese Ann. Bd. CXX, S. 206.

4) Diese Ann. Bd. CXX, S. 198.

dastehenden Beispiel hat eine *mattgeschliffene Sylvinplatte* ein zweites geliefert. Während die *Sonnenstrahlen* und die *des heißen Metallcylinders* durch eine Sylvinplatte vor dem Mattschleifen in dem Verhältniß von 92,5 und 94 Proc. hindurchgingen, durchdrangen jene die matte Platte in dem Verhältniß 64,25, diese 82 von 100 der auffallenden Menge. Farbloses Glas liefs dagegen bei glatter Oberfläche 78 Proc. der Sonnenwärme, 12 Proc. der dunkeln; bei rauher Oberfläche 41 Proc. jener, 11 Proc. dieser hindurch.

Bei dem Vergleich der Durchstrahlung der Wärme einer *Argand'schen Lampe* und des *dunkeln Metallcylinders* fand, ganz den früheren Ermittlungen am matten Steinsalz entsprechend¹⁾, je nach ihrem wechselseitigen Abstände von der Platte, bald die eine, bald die andere einen reichlicheren Durchlaß. So gelangten, wenn die Argand'sche Lampe in 32^{cm} Entfernung von der matten Sylvinplatte aufgestellt war, 83 Proc. zu der dahinter befindlichen Thermosäule, von der Wärme des dunkeln Cylinders 79 Proc., wenn dieser 90^{cm}, dagegen 88 Proc., wenn derselbe nur 15^{cm} Abstand hatte.

Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Diffusion der Wärmestrahlen ist bereits früher nachgewiesen und erläutert worden²⁾.

3. Das Verhalten des Chlorkaliums gegen die einzelnen verschiedenartigen Strahlen zeigt sich am deutlichsten bei der *prismatischen Zerlegung*. Das *Brechungsverhältniß* desselben ist geringer als das des Chlornatriums, das Dispersionsvermögen bei beiden nahezu gleich.

Wurden die, durch zwei, 93^{cm} von einander entfernte, 2^{mm} weite Spalte hindurchgegangenen Sonnenstrahlen durch ein, 10^{cm} von dem letzteren aufgestelltes Prisma zerlegt und die auf 3^{mm} Weite geöffnete Thermosäule durch das prismatische, auf das Minimum der Ablenkung gestellte Sonnenbild hindurchgerückt, so ergab sich in Multiplicator-Able-

1) Diese Ann. Bd. CXX, S. 249.

2) Diese Ann. Bd. CXX, S. 177; Bd. CXXIII, S. 148; Bd. CXXV, S. 1.

sunp
500
Wi

in de
im V
» I
» I
» C
» C
» F
in de
» M
» M
» M

Wä

hält
in
Gut
Der
daru
Chl

der
Son
den
sem
Mik
gefü
lenk
auf
Ruh
eine
dem

1)
2)

sungen die Wärmevertheilung bei einem *Sylvinprisma* von 50° und einem *Steinsalzprisma* ¹⁾ von 45° brechenden Winkels, wie folgt:

	Sylvin- Prisma.	Steinsalz- Prisma.
in der ersten Zone jenseit des Violett (bis zur Gränze)	0,00	0,00
im Violett	0,50	0,30
» Indigo	0,55	0,35
» Blau	0,60	0,45
» Grün	0,65	0,50
» Gelb und Orange	1,00	1,00
» Roth (bis zur Gränze)	2,00	2,00
in der ersten Zone jenseit des Roth	2,83	2,50
» » zweiten » » » »	1,75	1,25
» » dritten » » » »	0,50	0,25
» » vierten » » » »	0,00	0,00

Auch beim *Sylvin* fiel demnach (wie beim *Steinsalz*) das Wärmemaximum in den dunkeln Raum jenseit des Roth.

4. Die geringe und auf alle Strahlen in gleichem Verhältniß geübte Absorption des *Sylvins* machte denselben in ähnlicher Weise wie das *Steinsalz* ²⁾ zur Aufnahme feiner Gitter für die Darstellung der Wärme-Interferenz geeignet. Der Umstand etwas härterer, weniger leicht anlaufender und darum auch weniger diffundirender Oberfläche empfahl das *Chlorkalium* hierzu noch mehr als das *Chlornatrium*.

Die durch zwei, um 60^{cm} von einander abstehende Spalte, deren erster 2^{mm} , der zweite 1^{mm} breit war, gegangenen Sonnenstrahlen fielen auf ein Gitter, das 600 Striche auf den Zoll enthielt, und wurden in 90^{cm} Entfernung von diesem durch die Thermosäule aufgefangen, welche mittelst Mikrometerschraube durch die Interferenz-Spectra hindurchgeführt wurde. Die Wärmestrahlen der weissen Mitte lenkten die Galvanometernadel auf $0^\circ,75$ ab, dann folgte auf jeder Seite eine kalte Stelle, welche die Nadel auf ihre Ruhelage zurückkehren liefs; das erste Spectrum bewirkte eine Ablenkung von $0^\circ,3$; abermals trennte ein Raum, in dem der Thermomultiplier keine Spur einer Wärmewir-

1) Vergl. diese Ann. Bd. CXX, S. 193 ff.

2) Diese Ann. Bd. CVIII, S. 611.

kung verrieth, das erste Spectrum von dem zweiten und diesem entsprach auf jeder Seite wieder eine Ablesung von $0^{\circ},15$.

Das *Chlorkalium* (Sylvin) ist nach diesen Beobachtungen eine thermisch farblose Substanz, welche bei glatter Oberfläche jeder Art von Wärme eine gleiche Durchstrahlung gestattet, die Verschiedenheit der Wärmestrahlen möge davon herrühren, daß dieselben von ungleichen Wärmequellen ausgegangen, von verschiedenartigen diathermanen Platten hindurchgelassen oder von ungleichen rauhen Flächen zurückgeworfen sind.

Ein Mattschleifen der Oberfläche führt eine Ungleichheit dieses Durchgangs herbei, indem es denselben um so mehr beeinträchtigt, je mehr die Wärmestrahlen dem Parallelismus sich nähern.

Die Brechung durch ein Chlorkalium-Prisma läßt das Maximum der Wärme im dunkeln Raum neben dem Roth auftreten, von wo aus dieselbe nach beiden Seiten hin, jedoch langsamer im sichtbaren als im unsichtbaren Theile abnimmt.

Auf Chlorkalium-Platten gezogene Gitter sind geeignet, die Wärme-Interferenz in, durch die Absorption nicht getrübbten Intensitätsverhältnissen darzustellen.

V. Versuche über die specifischen Wärmen von Salzlösungen; von J. H. Schüller.

Durch die Versuche von Regnault ¹⁾ über die specifischen Wärmen, der Legirungen ist festgestellt, daß dieselben gleich sind den mittleren specifischen Wärmen der Bestandtheile; d. h. ist ein Gewicht *A* eines Metalls von der specifischen Wärme *c* mit einem Gewichte *B* eines Metalls von der

1) cfr. Wüllner, Phys. II, S. 254.

specifischen Wärme c_1 legirt, so ist die specifische Wärme k der Legirung gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{Ac + Bc_1}{A + B}.$$

Den Legirungen entsprechen in gewisser Weise die Lösungen. Die Frage, ob bei den specifischen Wärmen derselben sich etwas Aehnliches zeigt, ist noch nicht erledigt. Ueber die specifischen Wärmen von Lösungen liegen nur wenige Versuche von Person ¹⁾ vor, aus welchen derselbe den Schluss zieht, dafs die specifischen Wärmen der Salzlösungen immer kleiner sind, als die ihrer Bestandtheile, so dafs also es einer geringeren Wärmemenge bedarf, um eine Salzlösung um 1° zu erwärmen, als nothwendig ist, um Salz und Wasser, wenn sie getrennt sind, um 1° zu erwärmen, wenn man als specifische Wärme des Salzes jene des durch Feuer geschmolzenen Salzes berücksichtigt, welche immer beträchtlich gröfser ist als die des festen Salzes. Weitere Folgerungen, wie denn nun die specifischen Wärmen der Lösungen mit denen der Bestandtheile zusammenhängen, so dafs man aus der bekannten Zusammensetzung der Lösung und den gegebenen specifischen Wärmen der Bestandtheile jene der Lösung berechnen kann, lassen sich aus den nicht sehr zahlreichen Versuchen Person's nicht ableiten.

Es schien defshalb nicht unnütz, diese Frage wieder aufzunehmen, und es sey mir gestattet in Folgendem eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Bestimmungen specifischer Wärmen von Salzlösungen mitzuthemen.

Die Versuche wurden angestellt im physikalischen Praktikum des Hrn. Prof. Wüllner, im Laboratorium der Königl. Landwirthschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf, während des verflossenen Sommers. Das von mir angewandte Verfahren ist wesentlich das von Hrn. Kopp ²⁾, jedoch mit den von Hrn. Prof. Wüllner ³⁾ angegebenen Modificationen. Auch habe ich dasselbe Calorimeter und dieselben Thermo-

1) *Annales de Chim. et de Phys.* III. Sér. T. XXXIII.

2) Liebig's Ann. III. Supplementband.

3) Pogg. Ann. Bd. 133.

meter benutzt, deren im vorigen Jahre Hr. Prof. Wüllner sich bediente zur Bestimmung von specifischen Wärmen allotroper Modificationen, und welche ebenso wie sein ganzes Verfahren a. a. O. von ihm beschrieben sind. In das Calorimeter wurde soviel Wasser gefüllt, dafs der Wasserwerth des Calorimeters mitsammt dem des Rührers und des eingetauchten Theiles des Thermometers immer 44,0 betrug. Dabei stand, wenn das Versuchsgläschen eingetaucht war, das Wasser immer höher, als die Flüssigkeit im Gläschen.

Als Wasserwerth des zuerst von mir bestimmten Gläschens, welches ich auch bei dem größten Theile dieser Versuche benutzt habe, ergab sich aus zehn von einander um ungefähr ein Procent abweichenden Versuchsergebnissen als Mittel genau 0,70. Später habe ich noch zwei andere Gläschen bestimmt, und habe darauf bei den meisten Lösungen mit zwei Gläschen operirt.

Die Temperatur des Calorimeters wurde immer mindestens 6mal 20 Secunden vor dem Eintauchen beobachtet und nach dem Eintauchen so lange, bis wieder eine regelmäßige Aenderung eintrat, so dafs man annehmen konnte, es habe ein vollständiger Ausgleich stattgefunden zwischen der Temperatur der zu untersuchenden Substanz und der des Calorimeters. Diejenige Temperatur, mit welcher eine solche regelmäßige Aenderung begann, werde ich Endtemperatur nennen; sie ist in der Formel mit ϑ_e bezeichnet. Während ich nun mit der einen Hand den Rührer regelmäßig bewegte, beobachtete ich zugleich an einem Sekundenzähler die Zeit und notirte mit der anderen Hand die jedesmal beim Schlage der 20. Sekunde abgelesene Temperatur. Auf diese Weise konnte ich alle Versuche ohne die Beihülfe eines Anderen ausführen.

Obgleich mein Verfahren eine längere Temperaturbeobachtung nach dem Eintauchen verlangte, als das Kopp'sche, habe ich dennoch, nachdem ich einige Fertigkeit im Experimentiren erlangt hatte, zu jedem Versuche im Durchschnitt nur ungefähr 20 Minuten Zeit gebraucht, 10 Minuten für die Vorbereitung, während deren das Gläschen im Queck-

silberbade erhitzt wurde und 10 Minuten zur Beobachtung. Diese Zeit reicht vollkommen hin, damit der Inhalt des Gläschens die Temperatur des Quecksilbers gleichmäÙig annehme, denn ein längeres Erwärmen ergab für die Resultate keinen Unterschied.¹⁾

Bezeichnet nun

- c die spezifische Wärme der zu untersuchenden Substanz
- p ihr Gewicht
- W den Wasserwerth des Calorimeters
- w den des Gläschens
- T die Temperatur der Substanz im Momente des Eintauchens
- ϑ_0 die des Calorimeters in demselben Momente
- ϑ_* seine Endtemperatur
- C die Temperaturcorrection in Folge der Ausstrahlung,

so ergibt sich der Werth für c aus der bekannten Formel

$$c = \frac{W(\vartheta_* - \vartheta_0 + C) - w(T - \vartheta_*)}{p(T - \vartheta_*)}.$$

Alle Salze wurden jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauche erhitzt, um sie gehörig trocken zu erhalten. Nachdem dann eine bestimmte Quantität Wasser in ein Glaskölbchen gefüllt war, wurde auf einer Schale so viel Salz gewogen, als nöthig war, um die gewünschte Lösung zu erhalten, und dieses dann möglichst sorgfältig ins Wasser geschüttet. Zum Schlusse wurde, um vor jedem Versehen sicher zu seyn, das Ganze noch einmal gewogen. Später habe ich jedoch bei hygroskopischen Salzen zuerst das Salz ins Kölbchen gefüllt und dieses dann gewogen und soviel Wasser, als nöthig war, hinzugegossen. Die zur Untersuchung genommenen Salze wurden eigens zu diesem Zwecke durch Hrn. Dr. Tollens rein dargestellt.

Um die specifischen Wärmen der Lösungen mit denen der Bestandtheile zu vergleichen, benutzte ich die specifischen Wärmen der festen Salze, da ich diejenigen der ge-

1) cfr. Kopp, Liebig's Ann. a. a. O. S. 33.

schmolzenen Salze nicht bestimmen konnte. Als mittlere spezifische Wärme bezeichne ich dann die aus den Bestandtheilen nach einer der Regnault'schen ähnlichen Gleichung berechnete. Sind zu 100 Gewichtstheilen Wasser p Gewichtstheile Salz von der spezifischen Wärme k hinzugefügt, so ist die mittlere spezifische Wärme c_1 darnach

$$c_1 = \frac{100 + pk}{100 + p}.$$

Diese so berechnete mittlere spezifische Wärme ist allerdings nicht die wirkliche mittlere spezifische Wärme, da in diesem Falle für k jene des flüssigen Salzes einzusetzen wäre. Indefs, da die spezifische Wärme des flüssigen Salzes zu jener des festen in einem constanten Verhältnisse steht, dieselbe k_1 also gesetzt werden kann

$$k_1 = hk,$$

so läßt sich aus der Vergleichung der Werthe von c_1 mit den aus der Beobachtung gefundenen spezifischen Wärmen auch darauf schließen, ob zwischen der spezifischen Wärme der Lösung und der wirklichen mittleren spezifischen Wärme eine einfache Beziehung besteht, insbesondere, ob die spezifische Wärme der Lösung sich mit derjenigen des Wassers und der des flüssigen Salzes nach der Gleichung von Regnault berechnen lasse.

Für die spezifische Wärme k des festen Salzes nahm ich die von Regnault oder Kopp gegebenen Werthe. Bei einzelnen, wie beim Jodnatrium, beim schwefelsauren und salpetersauren Natron habe ich, weil die Resultate der Versuche etwas auffallend waren, die spezifischen Wärmen der festen Salze selbst bestimmt.

I. Spezifische Wärme der Kochsalzlösungen.

Von Kochsalzlösungen wurden acht untersucht, nämlich 5- 10- 15- 20- 25- 30- 33,6- und 35 procentige Lösungen, d. h. solche, wo die angegebenen Gewichtsmengen Salz zu 100 Theilen Wasser gefügt wurden.

1. Fünfprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,075.$$

ϑ_0	ϑ_{∞}	C	T	c
12,773	20,060	+ 0,390	61,250	0,9289
14,048	21,675	+ 0,251	63,675	0,9354
15,478	22,460	+ 0,241	61,200	0,9293
16,250	23,030	+ 0,181	60,350	0,9296
18,341	24,840	+ 0,237	60,750	0,9354

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,037.$$

19,874	26,310	+ 0,807	65,350	0,9286
19,325	25,810	+ 0,500	63,350	0,9316

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,617.$$

17,540	24,400	+ 0,536	61,900	0,9258
17,340	24,060	+ 0,463	60,400	0,9310
17,145	24,130	+ 0,551	62,150	8,9309
				9,3065.

Aus diesen 10 Versuchen ergibt sich im Mittel

$$c = 0,9306$$

mit den größten Abweichungen von $\pm 0,0048$.

Für die mittlere spezifische Wärme c einer fünfprocentigen Lösung erhalten wir, da diejenige des festen Salzes nach Regnault 0,214 ist,

$$c_1 = \frac{100 + 5 \cdot 0,214}{105} = 0,9626.$$

Es ergibt sich somit, daß die spezifische Wärme der Lösung kleiner ist als die der Bestandtheile. Es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,9306}{0,9626} = 0,9667.$$

2. Zehnprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 7,904;$$

ϑ_0	ϑ_{∞}	C	T	c
17,450	24,075	+ 0,537	64,70	0,8928
16,783	23,070	+ 0,403	61,10	0,8907
16,631	23,050	+ 0,594	62,80	0,8936

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,301;$$

ϑ_0	ϑ_a	C	T	c
15,140	20,990	+ 0,377	55,05	0,8862
14,750	20,850	+ 0,557	57,35	0,8824
14,820	20,570	+ 0,432	54,35	0,8860

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 7,860;$$

11,466	18,970	+ 0,180	64,50	0,8925
12,338	19,710	+ 0,360	63,80	0,8926
12,320	20,310	+ 0,370	67,55	0,9016

 8,0185.

Im Mittel ergibt sich aus diesen neun Versuchen ¹⁾

$$c = 0,8909$$

mit den größten Abweichungen von + 0,0105 und — 0,0085.

Für die mittlere spezifische Wärme c_1 erhalte ich

$$c_1 = \frac{100 + 10 \cdot 0,214}{110} = 0,9285.$$

Die mittlere spezifische Wärme ist demnach größer als die beobachtete, und es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8909}{0,9285} = 0,9595$$

3. Fünfzehnprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,344.$$

ϑ_0	ϑ_a	C	T	c
14,665	22,600	+ 0,366	68,85	0,8627
15,392	22,990	+ 0,300	67,35	0,8556

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,728.$$

16,056	24,170	+ 0,467	69,75	0,8691
16,790	24,110	+ 0,380	65,05	0,8679

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,727.$$

18,730	25,030	+ 0,553	61,80	0,8595
--------	--------	---------	-------	--------

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,441.$$

17,960	24,695	+ 0,477	64,70	0,8568
16,870	23,760	+ 0,452	64,35	0,8600
17,185	23,570	+ 0,391	61,12	0,8577
16,918	23,380	+ 0,356	61,22	0,8563

 7,7456.

- 1) Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß allerdings eine kleine Zunahme der spezifischen Wärme der Lösung mit der Temperatur eintritt. Es zeigt sich indess diese Zunahme bei meinen Beobachtungen so klein, daß ich sie geglaubt habe vernachlässigen zu dürfen, um so mehr, da die Temperatur T immer in der Nähe von 60° gehalten wurde.

Im Mittel aus diesen neun Versuchen ergibt sich die spezifische Wärme

$$c = 0,8606$$

mit den größten Abweichungen von $+0,0085$ und $-0,0050$. Da nun die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere spezifische Wärme

$$c_1 = \frac{100 + 15 \cdot 0,214}{115} = 0,8975,$$

so ist auch hier die beobachtete spezifische Wärme kleiner als die mittlere. Es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8606}{0,8975} = 0,9590.$$

4. Zwanzigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,650.$$

ϑ_0	ϑ_2	C	T	c
14,073	20,750	+ 0,292	59,05	0,8447
13,892	20,060	+ 0,228	56,00	0,8250
14,433	20,260	+ 0,180	53,95	0,8260

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,230.$$

17,010	22,820	+ 0,258	58,65	0,8203
17,533	23,140	+ 0,373	58,40	0,8217
17,495	24,320	+ 0,492	66,70	0,8380

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,252.$$

17,610	24,850	+ 0,346	69,15	0,8282
17,951	25,150	+ 0,298	68,40	0,8394
				6,6433.

Aus diesen acht Versuchen ergibt sich als Mittel

$$c = 0,8304$$

mit den größten Abweichungen $+0,0143$ und $-0,0100$. Durch Berechnung erhalte ich als mittlere spezifische Wärme

$$c_1 = \frac{100 + 20 \cdot 0,214}{120} = 0,8690.$$

Demnach ist die beobachtete spezifische Wärme kleiner als die mittlere. Es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8304}{0,8690} = 0,9556.$$

5. Fünf und zwanzigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,935.$$

ϑ_0	ϑ_n	C	T	c
15,160	22,270	+ 0,374	64,20	0,8006
15,600	22,720	+ 0,490	65,05	0,8069
15,640	22,585	+ 0,323	63,05	0,8061
15,790	22,340	+ 0,440	61,15	0,8086
15,880	22,270	+ 0,456	60,15	0,8116
15,724	22,090	+ 0,377	59,35	0,8126

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,950.$$

11,515	20,080	+ 0,430	69,73	0,8124
12,720	21,125	+ 0,402	69,90	0,8094
16,545	23,720	+ 0,584	67,05	0,8021
15,945	23,640	+ 0,690	70,10	0,8094

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 0,945.$$

16,030	23,100	+ 0,540	65,45	0,8057
14,725	22,410	+ 0,354	66,95	0,8096
				9,6950.

Aus diesen 12 Versuchen ergibt sich im Mittel

$$c = 0,8079$$

mit den größten Abweichungen + 0,0047 und - 0,0073.

Für die mittlere spezifische Wärme ergibt sich

$$c_1 = \frac{100 + 25 \cdot 0,214}{125} = 0,8428.$$

Daraus folgt, daß die beobachtete spezifische Wärme kleiner ist als die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8079}{0,8428} = 0,9586.$$

6. Dreißigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,239.$$

ϑ_0	ϑ_n	C	T	c
13,836	19,810	+ 0,330	54,25	0,7960
13,482	20,040	+ 0,283	52,25	0,7878
14,750	20,120	+ 0,370	51,85	0,7858

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,109.$				
12,566	19,760	+ 0,380	61,85	0,7924
12,775	20,000	+ 0,270	61,45	0,7966
14,535	21,460	+ 0,409	62,40	0,7885
$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,242.$				
13,170	20,110	+ 0,390	60,60	0,7861
13,285	18,990	+ 0,429	52,95	0,7842
13,280	18,830	+ 0,346	51,25	0,7900
				<hr/> 7,1074.

Der aus diesen 9 Versuchen sich ergebende Mittelwerth ist
 $c = 0,7897$

mit den größten Abweichungen + 0,0069 und - 0,0055.

Die gemäß den Bestandtheilen berechnete mittlere spezifische Wärme c_1 ist

$$c_1 = \frac{100 + 30 \cdot 0,214}{130} = 8,8186.$$

Dieselbe ist also größer als die beobachtete spezifische Wärme.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7897}{8,8186} = 0,9647.$$

7. 33,6procentige Lösung.

$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,156.$				
ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
14,749	20,670	+ 0,471	57,10	0,7666
14,055	20,690	+ 0,387	60,20	0,7776
14,126	20,860	+ 0,430	61,25	0,7759
13,980	20,770	+ 0,350	60,98	0,7768
13,673	19,500	+ 0,226	53,35	0,7828
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,998.$				
14,012	20,390	+ 0,250	58,25	0,7783
14,135	20,290	+ 0,350	57,55	0,7759
14,180	20,060	+ 0,414	56,05	0,7774
14,290	20,260	+ 0,391	56,85	0,7723
12,685	19,030	+ 0,306	56,95	0,7800
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,989.$				
12,065	18,030	+ 0,320	54,55	0,7645
11,981	18,310	+ 0,347	56,65	0,7745
11,353	18,010	+ 0,368	58,35	0,7745
				<hr/> 10,0771.

Aus diesen 13 Versuchen ergibt sich als Mittelwerth
 $c = 0,7752$

mit den grössten Abweichungen $+ 0,0076$ und $- 0,0107$.

Als mittlere spezifische Wärme einer 33,6procentigen Lösung ergibt sich

$$c_1 = \frac{100 + 33,6 \cdot 0,214}{133,60} = 0,8023.$$

Also ist die mittlere spezifische Wärme gröfser als die beobachtete. Es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7752}{0,8023} = 0,9662.$$

8. Fünfunddreissigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,696.$$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
17,014	24,500	+ 0,275	70,45	0,7741
18,113	24,130	+ 0,200	60,95	0,7738

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,694.$$

19,411	25,880	+ 0,405	66,85	0,7686
18,585	25,920	+ 0,384	71,70	0,7728
18,886	24,610	+ 0,313	60,55	0,7696
				3,8589.

Als Mittelwerth aus diesen 5 Resultaten erhalte ich

$$c = 0,7713$$

mit den grössten Abweichungen $+ 0,0028$ und $- 0,0027$.

Die aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile berechnete mittlere spezifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 35 \cdot 0,214}{135} = 0,7962.$$

Es ergibt sich somit die beobachtete spezifische Wärme kleiner als die mittlere, und es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7715}{0,7962} = 0,9687.$$

Aus den bisherigen Resultaten ergibt sich, dafs bei allen Kochsalzlösungen die durch Beobachtung gefundene spezifische Wärme kleiner ist, als die aus den specifischen Wärmen der Lösungsbestandtheile berechnete mittlere. Die für

das Verhältniß zwischen beobachteter und berechneter specifischer Wärme gefundenen Zahlen schwanken zwischen den beiden größten Abweichungen 0,9687 für die 35procentige und 0,9556 für die 20procentige Lösung. Beide Zahlen differiren um 0,0131. Nehme ich das Mittel aus allen Verhältnißzahlen und berechne daraus von Neuem die specifischen Wärmen der einzelnen Lösungen, indem ich nämlich die mittleren specifischen Wärmen mit diesem Mittelwerthe multiplicire, so erhalte ich Zahlen, welche sich von den durch Beobachtung gefundenen nicht erheblich unterscheiden. Die größten Abweichungen, welche ich alsdann erhalte, sind +0,0059 für die 20procentige Lösung und — 0,0050 für die 35procentige Lösung, Abweichungen, welche innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen, wie nachfolgende Tabelle, deren 5. Columnne die so berechneten specifischen Wärmen zusammenstellt, zeigt.

Proc.	Sp. W.		Verhältniß	Sp. W. berechnete	Dif. der gef. u. ber. Spec. W.
	gefundene	mittlere			
5	0,9306	0,9626	0,9667	0,9264	—0,0042
10	0,8909	0,9285	0,9595	0,8936	+0,0027
15	0,8606	0,8975	0,9590	0,8637	+0,0031
20	0,8304	0,8690	0,9556	0,8363	+0,0059
25	0,8079	0,8428	0,9586	0,8111	+0,0032
30	0,7897	0,8186	0,9647	0,7878	—0,0019
33,6	0,7752	0,8023	0,9662	0,7721	—0,0031
35	0,7713	0,7962	0,9687	0,7663	—0,0050

Man kann daher das Verhältniß zwischen den wahren und mittleren specifischen Wärmen der Kochsalzlösungen als constant annehmen und sagen: die specifischen Wärmen der verschiedenen Kochsalzlösungen werden gefunden durch Multiplication der aus den Bestandtheilen berechneten mittleren specifischen Wärmen mit einer bestimmten Constanten.

Nenne ich dieselbe v , so ergibt sich aus den Beobachtungen, daß

$$v = 0,9624 \text{ ist.}$$

Bezeichnet nun C_p die spezifische Wärme einer Kochsalzlösung, deren Procentgehalt p ist, so dafs auf 100 Gewichtstheile Wasser p Gewichtstheile Salz kommen, so wird C_p bestimmt durch die Formel

$$C_p = 0,9624 \cdot \frac{100 + p \cdot 0,214}{100 + p}.$$

Aus dieser Formel ergibt sich ausser dem, dafs es keinen Werth für die spezifische Wärme k_1 des flüssigen Salzes geben kann, welcher für die spezifische Wärme k des festen Salzes eingesetzt die einzelnen Werthe C_p nach der Regnault'schen Gleichung zu berechnen gestattet. In diesem Falle müfste nämlich $v = 1$ werden. Nehme ich aber irgend zwei bestimmte Werthe für C_p und dem entsprechend für p und bilde zwei Gleichungen von der obigen Form, in welchen ich v und k als unbekannt voraussetze, so kann solchen Gleichungen nur genügt werden durch die Werthe

$$v = 0,9624 \text{ und } k = 0,214.$$

II. Spezifische Wärme der Chlorkaliumlösungen.

Bei 20° C. werden von 100 Theilen Wasser ungefähr 35 Theile Chlorkalium gelöst. Mit einer 32 procentigen Lösung wurde daher die Reihe der zu untersuchenden Lösungen abgeschlossen. Es wurde die spezifische Wärme acht verschiedener Lösungen untersucht, nämlich einer 4- 8- 12- 16- 20- 24- 28- und 32 procentigen Lösung. Auch dieses Salz wurde jedesmal unmittelbar vor dem Gebrauche über einer Gasflamme erhitzt. Bei der Berechnung der mittleren spezifischen Wärmen wurde als spezifische Wärme des festen Chlorkaliums die Regnault'sche Zahl 0,1729 zu Grunde gelegt.

1. Vierprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,099.$$

θ_0	θ_1	C	T	ϵ
22,514	27,960	+ 0,200	57,32	0,9583

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,117.$$

23,732	29,650	+ 0,241	61,55	0,9604
--------	--------	---------	-------	--------

$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,102.$				
ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
23,750	29,540	+ 0,215	60,70	0,9602
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,138.$				
22,392	28,040	+ 0,227	58,65	0,9517
21,947	27,390	+ 0,284	57,07	0,9573
21,766	26,570	+ 0,260	53,00	0,9499
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,135.$				
21,730	26,600	+ 0,234	53,18	0,9526
				6,6904

Als Mittel ergibt sich aus diesen 7 Versuchen

$$c = 0,9558$$

mit Abweichungen von + 0,0046 und — 0,0059.

Als mittlere spezifische Wärme erhält man

$$c_1 = \frac{100 + 4 \cdot 0,1729}{104} = 0,9682.$$

Demnach ist die gefundene spezifische Wärme kleiner als die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,9558}{0,9682} = 0,9872.$$

2. Achtprocentige Lösung.

$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,236.$				
ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
21,353	26,720	+ 0,201	56,35	0,9190
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,350.$				
19,752	25,640	+ 0,107	56,45	0,9216
20,115	25,740	+ 0,066	55,25	0,9127
21,104	26,790	+ 0,160	57,15	0,9112
20,393	26,055	+ 0,107	55,79	0,9108
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,671.$				
23,860	29,240	+ 0,355	58,65	0,9088
				5,4841.

Als mittleres Resultat aus diesen 6 Versuchen ergibt sich

$$c = 0,9140$$

mit den größten Abweichungen + 0,0076 und — 0,0052.

Die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere spezifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 8 \cdot 0,1729}{108} = 0,9387.$$

Es ist demnach die gefundene spezifische Wärme der Lösung kleiner als die mittlere.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,9140}{0,9387} = 0,9737.$$

3. Zwölfprocentige Lösung.

$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,395.$				
θ_0	θ_n	C	T	c
23,854	29,670	+ 0,457	63,65	0,8842
23,915	29,460	+ 0,409	61,45	0,8921
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,854.$				
23,766	29,160	+ 0,140	57,71	0,8842
22,771	28,180	+ 0,092	56,47	0,8873
22,584	27,850	+ 0,075	55,30	0,8879
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,313.$				
23,177	28,350	+ 0,110	57,10	0,8884
22,126	27,140	+ 0,030	54,55	0,8895
				6,2136.

Im Mittel aus diesen Versuchen erhalte ich

$$c = 0,8876$$

mit Abweichungen von + 0,0045 und - 0,0034.

Die mittlere spezifische Wärme einer 12procentigen Lösung ist

$$c_1 = \frac{100 + 12 \cdot 0,1729}{112} = 0,9114.$$

Die durch Beobachtung gefundene spezifische Wärme ist demnach kleiner als die mittlere der Bestandtheile.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8876}{0,9114} = 0,9739.$$

4. Sechzehnprocentige Lösung.

$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,820.$				
θ_0	θ_n	C	T	c
22,802	29,140	+ 0,407	65,16	0,8548
22,810	28,840	+ 0,456	63,80	0,8429
22,950	28,900	+ 0,420	63,15	0,8478
22,562	28,635	+ 0,344	63,02	0,8516

$W = 44,01 \quad w = 0,70; \quad p = 8,748.$				
ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
23,725	29,600	+ 0,485	63,88	0,8531
23,680	29,220	+ 0,300	60,72	0,8525
23,720	29,620	+ 0,394	63,42	0,8566
$W = 44,0; \quad w = 0,70; \quad p = 8,975.$				
23,860	29,440	+ 0,360	60,80	0,8506
23,832	29,300	+ 0,280	59,70	0,8489
23,790	29,100	+ 0,350	59,20	0,8440
				8,5028.

Aus diesen 10 Versuchen ergibt sich für c als Mittelwerth

$$c = 0,8503$$

mit den größten Abweichungen +0,0063 und -0,0074.

Die mittlere spezifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 16 \cdot 0,1729}{116} = 0,8860.$$

Mithin ist die gefundene spezifische Wärme kleiner als die aus den Bestandtheilen berechnete.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8503}{0,8860} = 0,9597.$$

5. Zwanzigprocentige Lösung.

$W = 44,0; \quad w = 0,70; \quad p = 8,761.$				
ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
22,598	28,200	+ 0,255	60,90	0,8196
$W = 44,0; \quad w = 0,70; \quad p = 9,430.$				
22,342	28,175	+ 0,358	60,05	0,8320
22,154	27,930	+ 0,347	60,05	0,8152
22,021	28,065	+ 0,290	61,25	0,8163
21,890	27,860	+ 0,250	60,35	0,8190
$W = 44,0; \quad w = 0,70; \quad p = 8,542.$				
22,386	27,500	+ 0,203	57,92	0,8185
22,770	28,770	+ 0,386	65,25	0,8198
22,725	28,935	+ 0,320	66,40	0,8158
				6,5562.

Als Mittel ergibt sich aus diesen acht Versuchen

$$c = 0,8195$$

mit den größten Abweichungen $+0,0125$ und $-0,0043$.
Die nach den Bestandtheilen berechnete mittlere spezifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 20 \cdot 0,1729}{120} = 0,8621.$$

Die aus der Beobachtung sich ergebende spezifische Wärme ist also kleiner als die mittlere der Bestandtheile

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,8195}{0,8621} = 0,9506.$$

6. Vierundzwanzigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,921.$$

θ_0	θ_a	C	T	c
23,450	29,120	+ 0,370	63,20	0,7956
23,148	28,790	+ 0,248	62,05	0,7950

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,986.$$

23,265	28,680	+ 0,267	60,60	0,7937
23,350	28,520	+ 0,280	59,32	0,7885
23,336	28,720	+ 0,250	60,27	0,7964
23,425	28,800	+ 0,310	60,80	0,7920
				4,7612.

Als Mittel ergibt sich aus diesen sechs Versuchen

$$c = 0,7935$$

mit den größten Abweichungen $+0,0029$ und $-0,0050$.
Die mittlere spezifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 24 \cdot 0,1729}{124} = 0,8400.$$

Die gefundene spezifische Wärme ist demnach kleiner als die mittlere.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7935}{0,8400} = 0,9446.$$

7. Achtundzwanzigprocentige Lösung.

$$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,002.$$

θ_0	θ_a	C	T	c
22,145	28,990	+ 0,445	71,05	0,7695
22,126	29,060	+ 0,402	71,40	0,7691
22,253	28,700	+ 0,345	68,00	0,7667

$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,070.$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
22,206	28,140	+ 0,320	64,05	0,7677
22,284	28,080	+ 0,300	63,05	0,7684
22,490	28,160	+ 0,330	62,65	0,7668
				<u>4,6082.</u>

Im Mittel ergibt sich aus diesen sechs Versuchen

$$c = 0,7680$$

mit Abweichungen von + 0,0015 und - 0,0013.

Die aus den Bestandtheilen berechnete mittlere specifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 28 \cdot 0,1729}{128} = 0,8191.$$

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7680}{0,8191} = 0,9376.$$

8. Zweiunddreißigprocentige Lösung.

$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,321.$

ϑ_0	ϑ_1	C	T	c
20,504	26,415	+ 0,447	62,95	0,7464
20,285	25,960	+ 0,360	60,50	0,7497
20,343	26,080	+ 0,330	60,83	0,7490
20,235	25,900	+ 0,350	60,50	0,7459
$W = 44,0; w = 0,70; p = 9,713.$				
21,310	27,150	+ 0,320	61,25	0,7463
21,202	26,740	+ 0,300	59,07	0,7460
21,304	26,670	+ 0,293	57,95	0,7475
$W = 44,0; w = 0,70; p = 8,781.$				
21,603	26,780	+ 0,240	59,50	0,7500
				<u>5,9808.</u>

Als Mittelwerth ergeben diese acht Versuche

$$c = 0,7476$$

mit Abweichungen von + 0,0024 und - 0,0017.

Die mittlere specifische Wärme ist

$$c_1 = \frac{100 + 32 \cdot 0,1729}{132} = 0,7995.$$

Die gefundene specifische Wärme ist demnach kleiner als die mittlere der Bestandtheile.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0,7476}{0,7995} = 0,9351.$$

Aus den gemachten Beobachtungen erhellt zunächst, daß wie beim Chlornatrium so auch beim Chlorkalium die gefundene specifische Wärme der Lösungen immer kleiner ist, als die aus den specifischen Wärmen der Lösungsbestandtheile berechnete mittlere specifische Wärme. Das Verhältniß der beobachteten specifischen Wärme zur mittleren ist aber beim Chlorkalium keineswegs ein constantes. Die Verhältnißzahl ändert sich, wenn sich der Procentgehalt der Lösung ändert. Auf den ersten Blick jedoch sieht man, daß diese Aenderung nach einem bestimmten Gesetze sich vollzieht und im Zusammenhange steht mit dem Procentgehalt selbst. Ihren größten Werth erreicht die Verhältnißzahl bei der vierprocentigen Lösung, ihren kleinsten bei der zweiunddreißigprocentigen Lösung. Die Unterschiede aber zwischen den einzelnen Verhältnißzahlen werden um so kleiner, je concentrirter die Lösung wird, so daß anzunehmen ist, daß sich dieselben einem bestimmten Werthe nähern. Man kann indess die beobachteten Verhältnißzahlen durch folgende Interpolationsformel darstellen.

$$Vp = 1 - 0,003194p + 0,000036p^2.$$

Die Zusammenstellung der Zahlen in der folgenden Tabelle zeigt, daß die Differenzen zwischen den mit Hülfe dieser Formel berechneten Zahlen und den früher gefundenen durchaus innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler liegen.

Proc.	Chlorkalium.						
	Spec. W.		Verhältniß			Sp. W. berech- net	Dif. der gef. u. ber. Spec. W.
	gefun- dene	mittlere	gefun- den	berech- net	Differenz		
4	0,9558	0,9682	0,9872	0,9878	+0,0006	0,9564	+0,0006
8	0,9140	0,9387	0,9737	0,9767	+0,0030	0,9168	+0,0028
12	0,8876	0,9114	0,9739	0,9669	-0,0070	0,8812	-0,0064
16	0,8503	0,8860	0,9597	0,9581	-0,0016	0,8489	-0,0014
20	0,8195	0,8621	0,9506	0,9505	-0,0001	0,8194	-0,0001
24	0,7935	0,8400	0,9446	0,9441	-0,0005	0,7930	-0,0005
28	0,7680	0,8191	0,9376	0,9388	+0,0012	0,7690	+0,0010
32	0,7476	0,7995	0,9351	0,9347	-0,0004	0,7473	-0,0003

(Schluß im nächsten Heft.)

VI. Ueber tönende Systeme; von Emil Warburg.¹⁾

Die Zungenpfeifen waren in ihren mannigfachen Formen schon lange in der Musik angewandt worden, als Wilh. Weber²⁾ dieselben einer experimentellen und theoretischen Untersuchung unterzog. Die Zungenpfeife besteht im Wesentlichen aus einer elastischen Platte und einer Luftsäule. Weber zeigte, dafs die Platte der Zungenpfeife isolirt in einem anderen Tacte schwingt, als in Verbindung mit der Luftsäule und dafs die tonverändernde Wirkung der Luftsäule abhängt von ihrer Länge. Er stellte ferner eine Formel auf, nach welcher man aus dem Ton der isolirt schwingenden Platte und der Länge der Luftsäule den Ton der Zungenpfeife berechnen kann. Diese Formel hat Weber durch sorgfältige Versuche verificirt:

Aber die Zungenpfeife zeigt noch eine andere Eigenthümlichkeit, welche aufser dem Bereich der Weber'schen Untersuchung liegt und von Willis³⁾ hervorgehoben ist. Nämlich wenn die Länge der Luftsäule sich denjenigen Längen nähert, für welche ihre tonverändernde Wirkung auf die Platte sehr grofs ist, so spricht die Pfeife schlechter und schlechter an, bis sie schliesslich nicht mehr zum Tönen gebracht werden kann.

Hopkins⁴⁾ erwähnt bei seiner Untersuchung der Luftschwingungen in Röhren einer ganz ähnlichen Erscheinung. Bringt man nämlich über einer Klangscheibe eine begränzte Luftsäule an, so gelingt es bei gewissen Längen der Luftsäule nicht, die Klangscheibe zum Tönen zu bringen. Hopkins erklärt dies so, dafs in diesem Falle der Widerstand der Luftschwingungen gegen die Schwingungen der Platte zu grofs werde. Es ist indefs aus der Hopkins'schen Ent-

1) Die Versuche wurden in dem Laboratorium des Hrn. G. Magnus angestellt.

2) Pogg. Ann. Bd. XVII.

3) Dove's Repert. Bd. III, S. 88.

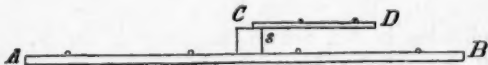
4) Pogg. Ann. Bd. XLIV. Dove's Repert. Bd. III, S. 73.

wicklung, in welcher übrigens die erwähnte Erscheinung nur beiläufig behandelt wird. nicht klar ersichtlich, wie dieser Widerstand entsteht; was um so mislicher ist, als der Hopkins'sche Versuch in Verbindung mit den Versuchen an der Zungenpfeife nur ein specieller Fall sehr allgemeiner Erscheinungen ist, auf die man sehr häufig bei akustischen Versuchen geführt wird. So erwähnt noch neuerdings Stephan¹⁾, »dafs es schwer geht, einem (aus zwei heterogenen Stücken) zusammengesetzten Stabe einen (Longitudinal-) Ton zu entlocken, dessen Knoten nahe an der Fugstelle der Stäbe liegt.« Stephan sagt weiter: »es hängt dieß zusammen mit den Verdichtungen und Verdünnungen im schwingenden Stabe. Diese sind in der Nähe der Knoten am stärksten, in der Nähe der Schwingungsbäuche am geringsten«; eine Erklärung, die dem Verfasser nicht verständlich ist.

Es ist der Zweck dieser Arbeit, zunächst eine Anzahl von Beispielen zu beschreiben, an denen man ähnliche Erscheinungen, wie die erwähnten, beobachtet, und darauf im Anschluß an einen einfachen Fall einige theoretische Erörterungen zu geben.

1. Man verbinde mit einem transversaltönenden Stabe, *AB*, am besten mit einem Schwingungscentrum desselben, einen zweiten Stab *CD*, etwa durch einen hölzernen Steg *s*, so, dafs die breiten Oberflächen der Stäbe parallel liegen; die

Fig. 1.



Verbindung der Theile geschieht durch Siegelack. Man wird dann finden, dafs der Ton des Systems von dem Ton des isolirt schwingenden Stabes *AB* abweicht. Ist der Stab *CD* sehr kurz, so ist die durch denselben bewirkte Tonänderung nur schwach; verlängert man ihn, so wird der Ton des Systems tiefer und tiefer und es gelingt endlich kaum, ihn hervorzubringen. Ist der Stab *CD* ein dünner Streifen,

1) Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. LV, II. Abth. 30. April 1868.

so kann man jetzt zwei rasch verklingende Töne von dem System erhalten, bei welchen beiden der Stab AB sich in die gleiche Zahl schwingender Abtheilungen theilt (wie durch aufgestreuten Sand sichtbar gemacht wird); der eine dieser Töne ist tiefer, der andere höher, als der Ton des isolirt schwingenden Stabes AB ; bei dem höheren hat sich auf CD dicht an C ein Knoten gebildet. Streicht man jetzt den Stab CD an (indem man C festhält), so erhält man einen Ton, der nahe mit dem Ton des Systems übereinstimmt. Je weiter man den Stab CD verlängert, desto leichter gelingt es, den erhöhten Ton hervorzubringen, während der tiefere sich bald gänzlich der Wahrnehmung entzieht. Aber beim Verlängern des Stabes CD wird der erhöhte Ton tiefer und tiefer und schliesslich an einer Stelle gleich dem Ton des isolirt schwingenden Stabes AB . Der Ton des Systems ist hier von derselben, verhältnissmässig langen Dauer, wie der Ton des isolirt schwingenden Stabes AB , so dass die Wirkung des Stabes CD auf AB anscheinend nahe Null geworden ist. Verlängert man CD jetzt noch weiter, so wiederholen sich die beschriebenen Erscheinungen periodisch. Wählt man zu diesen Versuchen einen Ton von so grosser Schwingungsdauer, dass man die Schwingungen sehen kann, so bemerkt man, dass bei solchen Längen des Stabes CD , bei welchen derselbe die grösste Wirkung auf den Stab AB ausübt, die Intensität der Schwingungen im Stabe CD verglichen mit der Intensität der Schwingungen im Stabe AB am grössten ist. Wir wollen Kürze halber das Verhältniss der Amplituden in den Schwingungscentren der Stäbe CD , und AB die relative Intensität der Bewegung im Stabe CD nennen. Nun haben wir gesehen, dass die Wirkung des Stabes CD auf den Stab AB eine doppelte ist: erstens verändert er den Ton von AB nach seiner Schwingungszahl; zweitens verändert er den Ton von AB nach seiner Dauer, und zwar macht er ihn kürzer, wobei er zugleich die Hervorbringung desselben erschwert. Nennen wir noch die erste Wirkung die *tonverändernde*, die zweite Wirkung die *dämpfende* Wirkung, so können wir die beschriebenen Ver-

suche kurz dahin zusammenfassen, daß der Stab CD auf den Stab AB eine tonverändernde und eine dämpfende Wirkung ausübt, und daß beide Wirkungen im Maximum sind bei solchen Längen von CD , bei welchen die relative Intensität der Bewegung in diesem Stabe am größten ist.

Es sey noch erwähnt, daß man, ohne in den Erscheinungen etwas zu ändern, die beiden Stäbe in einem Stück

herstellen kann, das dann die Form eines $A \overset{D}{\underset{C}{|}} B$ hat.

2. Die Stelle des Stabes CD kann eine Spirale aus Metall vertreten, welche man senkrecht auf einem Schwingungscentrum des Stabes AB befestigt. Eine solche Spirale geräth dabei in Schwingungen, welche sehr große Ähnlichkeit mit den longitudinalen Schwingungen der Luft in Röhren haben (wie man an tiefen Tönen bei hängender Spirale deutlich beobachtet). Während die tonverändernde Wirkung bei den angewandten Dimensionen nur schwach war, zeigte sich die dämpfende Wirkung passender Längen sehr auffällig; wenn bei diesen Längen durch Anschlagen oder Anstreichen des Stabes AB kaum die Spur von einem Ton wahrgenommen ward, sprach derselbe sofort mit der größten Leichtigkeit an, wenn ein Stückchen Wachs auf die Spirale geklebt wurde, was einer Längenänderung entspricht.

3. Kittet man senkrecht auf den Stiel einer Stimmgabel ein Glasstäbchen, so entzieht sich die tonverändernde Wirkung auch hier der Wahrnehmung. Um so deutlicher ist die dämpfende Wirkung, wenn man

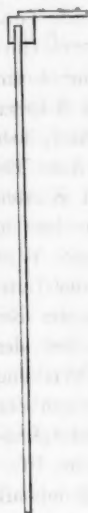


Fig. 2.

dem Stäbchen eine solche Länge giebt, daß es angestrichen, nahe den Ton der Stimmgabel giebt. Man kann in diesem Falle mit Hilfe einer Sekundenuhr beobachten, wie die Zinken bei merklich gleichen Anfangselongationen weit rascher in die Ruhelage kommen, als wenn das Stäbchen entfernt oder verstimmt wird. Eine merkliche Tonänderung durch das Stäbchen kann man erhalten, wenn man die eine Zinke der Gabel durch ein Gewicht beschwert, wodurch der Knoten an der beschwerten Zinke heraufrückt, und die Intensität der Bewegung an der Ansatzstelle des Stiles größer wird.

Die Tonänderung bei passender Länge des Stäbchens wird wahrgenommen durch die Stöße, welche das System mit einer zweiten Gabel giebt, die mit der isolirt schwingenden ersten Gabel unisono ist. Die dämpfende Wirkung kann in diesem Falle so stark gemacht werden, daß so gut wie gar kein Ton von dem System erhalten wird.

Fig. 3.



4. Befestigt man senkrecht auf dem freien Ende eines longitudinal tönenden Glasstabes ein Stäbchen, so geräth dasselbe in Transversalschwingungen. Wenn man nun die Länge dieses Stäbchens ändert, so erhält man ganz analoge Wirkungen, wie sie bei dem ersten Versuch beschrieben sind, und zwar tritt hier sowohl die tonverändernde, wie die dämpfende Wirkung deutlich in die Erscheinung; die erstere um so deutlicher, je größer das elastische Moment des Stäbchens gemacht wird.

5. Am leichtesten und vollständigsten kann man die in Rede stehenden Erscheinungen zeigen, wenn man zwei Luftsäulen combinirt. Ein Stück der Seitenwand eines weiten gläsernen Pfeifenrohrs *AB* in der Mitte der ganzen Länge wird entfernt und an die offene Stelle ein enges Rohr *CD* angelöthet, in welchem ein Stempel verschieb-

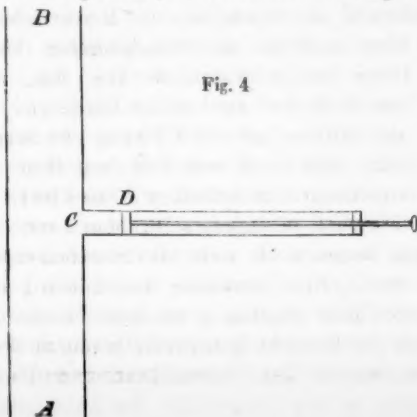


Fig. 4

bar ist. Man bringt den Grundton der offenen Pfeife hervor und entfernt den Stempel allmählich von der Mündung des seitlichen Ansatzrohres. Man erhält in diesem Falle genau die in dem ersten Versuch beschriebenen Erscheinungen. Der Ton der Pfeife, im Anfang voll und stark, sinkt allmählich und wird schwach und kurz. Allmählich gelangt der Stempel an eine Stelle, an welcher man durch passendes Anblasen mit Leichtigkeit zwei rasch verklingende Töne entweder zugleich oder getrennt erhalten kann, deren einer höher, deren anderer tiefer ist, als der Ton der isolirt schwingenden Pfeife *AB*; nur das Intervall der Längen *CD*, innerhalb dessen man zwei Töne erhalten kann, hier viel breiter, als in den bisher beschriebenen Versuchen. Bei beiden Tönen ist in der großen Pfeife *AB* kein Knoten vorhanden; aber bei dem erhöhten hat sich deren einer in dem seitlichen Ansatzrohr *CD* gebildet. Diefes konnte nach der Kundt'schen Methode der Sichtbarmachung der Luftwellen mit Kieselsäure leicht ermittelt werden; an der Bewegung des Pulvers war ferner deutlich sichtbar, dafs das Maximum der dämpfenden und tonverändernden Wirkung auf die Pfeife *AB* zugleich eintrat mit dem Maximum der relativen Intensität der Bewegung in *CD*; für solche Längen *CD* nämlich, bei welchen man den vollen, starken Pfeifenton erhielt, ward das Pulver in der Pfeife *AB* lebhaft bewegt, während die Bewegung in *CD* schwächer war; in demselben Maafse, als bei weiterem Ausziehen des Stempels die Töne kürzer und schwächer wurden, ward die Bewegung des Pulvers in *CD* stärker, am stärksten, wenn das System an die äufsere Luft ein Minimum von Schall abgab.

Im Uebrigen gehen bei weiterem Ausziehen des Stempels die Erscheinungen in derselben Weise fort, wie diefes beim ersten Versuch beschrieben ist. Man kann die Pfeife, anstatt durch Blasen, auch nach Art der chemischen Harmonika durch ein kleines Flämmchen zum Tönen bringen, das unten in der Pfeife angebracht wird; nur bleibt in Fällen, wo man beim Anblasen durch einen Luftstrom zwei schwache Töne erhält, der Ton des Systems gänzlich aus; nähert sich

der verschiebbare Stempel der Stelle, wo dieß eintritt, so wird der Ton matt und rau, was wahrscheinlich der Co-existenz jener beiden Töne zuzuschreiben ist, die in dem anderen Versuch getrennt erhalten wurden.

In den Erscheinungen ändert sich nichts, wenn man die beiden Luftsäulen durch eine feine Membran trennt.

5. Es wäre leicht, die Beispiele zu häufen; es sey indefs schliesslich nur noch eines Versuches Erwähnung gethan, der sich am leichtesten theoretisch behandeln läßt. Bringt man nämlich an eine Stimmgabelzinke einen Faden, dessen eines Ende befestigt ist, so an, daß seine Richtung senkrecht auf der Schwingungsrichtung der Zinke steht, so erhält man, wenn man die Länge oder die Spannung des Fadens stetig ändert, dieselben Erscheinungen, die wir in dem ersten Versuch erhielten, als wir die Länge des Stabes *CD* änderten. Die Tonveränderung, sowie die Dämpfung ist hier aber nur dann deutlich wahrnehmbar, wenn das Maximum der Wirkung auf die Gabel eintritt; auch hier zeigt sich deutlich, daß das Maximum der Wirkung des Fadens auf die Stimmgabel zugleich mit dem Maximum der relativen Intensität der Bewegung im Faden eintritt.

Allgemein werden wir das Resultat der beschriebenen Versuche folgendermaßen ausdrücken können: wenn man mit einem Körper *A*, der so begränzt ist, daß er für sich zum Tönen gebracht werden kann, einen andern Körper *B* verbindet, so übt der Körper *B*, indem er mit in Schwingung geräth, eine tonverändernde und eine dämpfende Wirkung auf den Körper *A* aus, und zwar sind beide Wirkungen jedesmal für solche Dimensionen des Körpers *B* im Maximum, für welche die relative Intensität der Bewegung in dem Körper *B* im Maximum ist.

Man versteht unter Resonanz das Mitschwingen eines Körpers *B* mit einem Körper *A* in der gegebenen Periode des letzteren. Wenn aber der Körper *A* nur vermöge seiner eigenen Elasticität tönt, und nicht äußere Kräfte seine Schwingungsdauer unabänderlich bestimmen, so muß nach dem vorigen von dem Körper *B* sowohl eine dämpfende,

wie eine *tonverändernde* Wirkung auf den Körper *A*, ausgehen. Streng genommen müßte man daher in diesem Falle sagen, daß der Körper *A* und der resonirende Körper *B* zusammen ein System bilden, dessen Töne nach ihrer Dauer und nach ihrer Höhe sowohl von dem Körper *A* wie von dem Körper *B* abhängen.

Was nun die Theorie des eben zusammengefaßten experimentellen Resultates anlangt, so ist zunächst klar, daß eine *Dämpfung* der Schwingungen des Körpers *A* — d. h. eine Verkürzung der Dauer des Tones — nicht eintreten kann, wenn das System nur elastischen Kräften unterworfen ist, welche Kräfte nur Functionen der Entfernung der Punkte von einander oder von fixen Centren sind. In der That kann ein System von Punkten, auf welche nur solche Kräfte wirken, einmal in Bewegung gesetzt, niemals zur Ruhe kommen, d. h. der Ton, einmal entstanden, niemals erlöschen. Wir werden also berücksichtigen, daß die Schwingungen des Systems — entweder des ganzen oder einiger Theile — geschehen unter dem Einflusse eines Widerstandes; ein solcher ist gegeben durch den Luftwiderstand, die Reibung usw. Helmholtz ¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß, wenn ein solchen Kräften unterworfenen Körper (Luftsäule) durch Resonanz tönt, die Schwingungen der einzelnen (Luft-) Theilchen unter einander eine Phasendifferenz erhalten. Etwas Aehnliches tritt in den oben beschriebenen Versuchen ein, und ist hierdurch die Dämpfung gegeben, welche von dem oben *B* genannten Körper auf den Körper *A* ausgeübt wird. Diefes soll an einem Beispiel und zwar an dem Versuch 5 näher durchgeführt werden; es soll nämlich gezeigt werden, daß, wenn ein gespannter Faden, auf dessen Elemente dämpfende Kräfte wirken, an eine Masse *M* (Stimmgabel) geknüpft ist, welche durch äußere (etwa elektrische) Kräfte in unabänderlicher periodischer Bewegung gehalten wird, der Faden auf die Masse eine Kraft ausübt, die sich zusammensetzt aus zwei Theilen, einen Theil

1) Lehre von den Tonempfindungen Beilage VII¹. Crelle's Journal Bd. LVII, S. 1 ff.

proportional der Elongation der Masse, einen Theil proportional der Geschwindigkeit, und dafs beide Theile am grössten sind für solche Verhältnisse des Fadens, für welche das Maximum der Resonanz desselben eintritt. Daraus ist dann weiter zu schliessen, dafs, wenn jene Kräfte an der Bewegung der Masse etwas ändern könnten (was der Fall ist, wenn die Masse (Stimmgabel) nur vermöge ihrer eigenen Elasticität schwingt), der eine Theil die Schwingungsdauer der Masse ändern, der andere Theil die Schwingungen derselben dämpfen würde.

Die Differentialgleichung der Bewegung eines Fadens, auf welchen die erwähnten Kräfte wirken, ist

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - 2\varepsilon \cdot \frac{\partial y}{\partial t},$$

wo $\varepsilon = \frac{2\mu}{b^2}$, $a^2 = \frac{P}{\mu}$, b^2 eine Constante, μ die Masse der Längeneinheit, P die Spannung bedeutet.

Die Länge des Fadens sey l ; für $x = 0$ sey $y = 0$; für $x = l$: $y = L \sin \beta t$.

Sehen wir ab von dem veränderlichen Anfangszustand der Bewegung und betrachten nur den stationären Endzustand, welcher durch die gegebene Bewegung des Endes $x = l$ hervorgebracht wird, so erhalten wir für die Bewegung des Fadens die Gleichung

$$y = \frac{L}{e^{2\delta l} + e^{-2\delta l} - 2\cos 2\gamma l} \left\{ \begin{array}{l} -(e^{\delta l} + e^{-\delta l}) \cdot \sin \gamma l \\ \cdot (e^{\delta x} - e^{-\delta x}) \cdot \cos \gamma x \cos \beta t \\ + (e^{\delta l} - e^{-\delta l}) \cdot \cos \gamma l \\ \cdot (e^{\delta x} + e^{-\delta x}) \cdot \sin \gamma x \cos \beta t \\ + (e^{\delta l} - e^{-\delta l}) \cdot \sin \gamma l \\ \cdot (e^{\delta x} + e^{-\delta x}) \cdot \sin \gamma x \sin \beta t \\ + (e^{\delta l} - e^{-\delta l}) \cdot \cos \gamma l \\ \cdot (e^{\delta x} - e^{-\delta x}) \cdot \cos \gamma x \sin \beta t \end{array} \right\} \quad (1)$$

wo $\delta = \frac{\sqrt{-\beta^2 + \sqrt{\beta^4 + 4\epsilon^2 \beta^2}}}{a\sqrt{2}}$ oder angenähert $\delta = \frac{\epsilon}{a} \left(1 - \frac{\epsilon^2}{\beta^2}\right)$

$\gamma = \frac{\sqrt{\beta^2 + \sqrt{\beta^4 + 4\epsilon^2 \beta^2}}}{a\sqrt{2}}$ " " $\gamma = \frac{\beta}{a} \left(1 + \frac{\epsilon^2}{\beta^2}\right)$.

Man kann dieser Gleichung folgende Formen geben:

$$y = \frac{L}{\sqrt{e^{2\delta l} + e^{-2\delta l} - 2\cos 2\gamma l}} \cdot \left. \begin{aligned} & e^{\delta x} \cdot \cos(\gamma x + \beta t + \beta t_1) \\ & - e^{-\delta x} \cdot \cos(\gamma x - \beta t - \beta t_1) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wo $\beta t_1 = \arccot \left(\frac{e^{\delta l} + e^{-\delta l}}{e^{\delta l} - e^{-\delta l}} \cdot \operatorname{tg} \gamma l \right)$

und $y = M \cdot \sin(\beta t + \beta \tau)$, wo

$$\left. \begin{aligned} M &= L \cdot \sqrt{\frac{e^{2\delta x} + e^{-2\delta x} - 2\cos 2\gamma x}{e^{2\delta l} + e^{-2\delta l} - 2\cos 2\gamma l}} \\ - \operatorname{tg} \beta \tau &= \frac{1 - \frac{e^{\delta x} + e^{-\delta x}}{e^{\delta l} - e^{-\delta l}} \cdot \frac{e^{\delta l} - e^{-\delta l}}{e^{\delta l} + e^{-\delta l}} \cdot \frac{\operatorname{tg} \gamma x}{\operatorname{tg} \gamma l}}{\operatorname{tg} \gamma x + \frac{e^{\delta x} + e^{-\delta x}}{e^{\delta l} - e^{-\delta l}} \cdot \frac{e^{\delta l} - e^{-\delta l}}{e^{\delta l} + e^{-\delta l}} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \gamma l}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die zweite Form zeigt, dass man sich die Bewegung des Fadens hervorgebracht denken kann durch die Interferenz zweier Wellen, deren eine nach der positiven, deren andere nach der negativen Seite der x fortschreitet und welche beide im Fortschreiten an Intensität abnehmen. Durch diese Interferenz können aber die fortschreitenden Wellen nicht vollständig in stehende Wellen übergeführt werden, weil die sich kreuzenden Wellenzüge von ungleicher Intensität sind. Hierdurch entsteht eine Phasendifferenz zwischen den einzelnen Theilen des Fadens, wie die dritte Form deutlich zeigt. Aus dieser Form geht ferner hervor, dass ein Maximum der Resonanz des Fadens nahe eintritt für eine solche Länge (resp. Spannung), dass

$$\gamma l = k\pi$$

ein Minimum nahe für

$$\gamma l = (2k + 1) \cdot \frac{\pi}{2}.$$

Die Kraft, welche auf die Masse M in $x = l$ wirkt, können wir setzen



$$-P \cdot \frac{\partial y}{\partial x}(x=l)$$

Entwickelt man diesen Ausdruck, so erhält man

$$\begin{aligned} -P \cdot \frac{\partial y}{\partial x}(x=l) &= -L \cdot P \cdot \frac{\delta(e^{2\delta l} - e^{-2\delta l}) + \gamma \cdot \sin 2\gamma l}{e^{2\delta l} + e^{-2\delta l} - 2\cos 2\gamma l} \cdot \sin \beta t \\ &\quad - L \cdot P \cdot \frac{-\delta \cdot \sin 2\gamma l + \gamma \cdot (e^{2\delta l} - e^{-2\delta l})}{e^{2\delta l} + e^{-2\delta l} - 2\cos 2\gamma l} \cdot \cos \beta t \end{aligned}$$

angenähert:

$$\begin{aligned} -P \cdot \frac{\partial y}{\partial x}(x=l) &= -L \cdot P \cdot \frac{4\delta^2 l + \gamma \cdot \sin 2\gamma l}{2(1 - \cos 2\gamma l) + 4\delta^2 l} \cdot \sin \beta t \\ &\quad - L \cdot P \cdot \delta \cdot \frac{4\gamma l - \sin 2\gamma l}{2(1 - \cos 2\gamma l) + 4\delta^2 l} \cdot \cos \beta t. \end{aligned}$$

Nun hat man für die Elongationen der Masse M in $x=l$

$$y = L \cdot \sin \beta t$$

für die Geschwindigkeit $\frac{\partial y}{\partial t} = L \cdot \beta \cdot \cos \beta t$.

Daraus ist ersichtlich, daß die Kraft, welche auf die Masse in $x=l$ wirkt, sich aus zwei Theilen zusammensetzt:

1. Einen Theil proportional den Elongationen der Masse M . In diesem Theil ist das erste Glied des Zählers nur klein gegen das zweite, das zweite Glied aber, $\gamma \cdot \sin 2\gamma l$, ändert mit wachsendem l periodisch sein Zeichen. Da nun der Nenner immer positiv ist, so ändert der ganze Bruch mit wachsendem l periodisch sein Zeichen.

2. Einen Theil proportional der Geschwindigkeit der Masse M . Dieser Theil ist immer negativ, d. h. der Geschwindigkeit der Masse M entgegengerichtet; er wird Null, wenn δ Null wird, was eintritt, wenn der Widerstand gegen die Schwingungen des Fadens (die Gröfse b^2) Null gesetzt wird.

Beide Theile erreichen nahe ein Maximum für

$$\gamma l = k\pi,$$

d. h. für solche Verhältnisse des Fadens, für welche das Maximum der Resonanz desselben eintritt; und nahe ein Minimum für

$$\gamma l = (2k+1) \cdot \frac{\pi}{2},$$

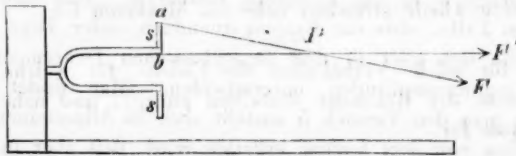
d. h. wenn der Faden sich im Minimum der Resonanz befindet. Die Maximal- und Minimalwerthe verhalten sich zu einander wie

$$\frac{e^{\delta l + e - \delta l} : e^{\delta l - e - \delta l}}{e^{\delta l - e - \delta l} : e^{\delta l + e - \delta l}}$$

Würde nun die Masse (Stimmgabel) nicht durch eine äußere Kraft in unabänderlicher Bewegung gehalten, sondern geschähen ihre Schwingungen unter dem Einflusse ihrer eigenen Elasticität, so müßte der erste Theil (proportional der Elongation) die Tonhöhe der Stimmgabel ändern, der zweite Theil (proportional und entgegengesetzt der Geschwindigkeit) die Schwingungen derselben dämpfen; und zwar müßten beide Wirkungen um so stärker seyn, je stärker die Resonanz des Fadens ist: ein Resultat, welches mit dem Versuch 5 vollkommen übereinstimmt.

Es ist klar, daß der zweite Theil der erwähnten Kraft, welcher der Geschwindigkeit der Masse M entgegengesetzt proportional ist und folglich die Schwingungen derselben dämpfen muß, seinen Ursprung jener Phasendifferenz verdankt, welche in der Form 3 klar hervortritt. Es war daher wünschenswerth, sich auch experimentell von jener Phasendifferenz zu überzeugen, insbesondere davon, daß die Phasendifferenz eines Punktes des Fadens gegen die Masse M sich ändert, wenn man durch Aenderung der Spannung die Stärke der Resonanz des Fadens ändert. Der Verfasser gelangte dahin mit Hülfe einer Methode, deren Princip kürzlich von Mach¹⁾ angegeben und schon im März 1868 von Prof. Dr. Kundt der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt wurde.

Fig. 5.



1) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 311, Juniheft.

An die Zinken einer durch Elektromagnete bewegte Stimmgabel wurden kleine Messingstäbchen s und s' angeschraubt und von den beiden Endpunkten a und b des einen Stäbchens Fäden F und F' getrennt von einander in parallelen Ebenen fortgeführt; die Fäden kreuzten sich scheinbar in einem Punkte P und liefen von dort wieder auseinander und über zwei feste Rollen, so daß die Spannung derselben beliebig durch Gewichte geändert werden konnte. Bei P waren beide Fäden mit Wachs geglättet und mit Kreide gleichförmig geweißt; hinter P war ein schwarzer Schirm aufgestellt. Den beiden gleich langen Fäden ward zuerst gleiche Spannung gegeben. Wurde dann die Stimmgabel in Bewegung gesetzt, so hob sich von dem schwarzen Schirm ein viereckiges weißes Feld ab, welches von einer scharfen schwarzen Linie durchschnitten war; ein Beweis daß die beiden Fäden im scheinbaren Durchschnittspunkte P , mit gleicher Phase schwangen. Änderte man jetzt die Spannung des einen Fadens F , so änderte sich die Stärke der Resonanz desselben und man erhielt anstatt der geraden Linie eine Ellipse, wodurch bewiesen wurde, daß jetzt der Faden F gegen den Faden F' im Punkte P eine Phasendifferenz erhalten hatte; daß sich folglich auch die Phase des Punktes P des Fadens F gegen die Stimmgabelzinke geändert hatte.

Wenn man die Schwingungsbewegungen eines Systems ermittelte, welches sich von dem hier behandelten dadurch unterscheidet, daß die Masse M nicht durch eine äußere Kraft in einer gegebenen periodischen Bewegung erhalten wird, sondern eigenen elastischen und dämpfenden Kräften unterworfen ist, so würde man genau die Bedingungen des Versuches 5 in die Rechnung einführen. Man findet in diesem Falle, daß das System unendlich vieler Töne fähig ist, die sich aber in dem logarithmischen Dekrement der Schwingungsamplituden unterscheiden. Man findet nun, wenn man den Versuch 5 anstellt, daß im Allgemeinen nur ein Ton von dem System erhalten wird, daß aber in dem Falle, wo der Faden so abgestimmt ist, daß er sich nahe im Maximum der Resonanz befindet, zwei Töne von dem

System erhalten werden können, deren einer etwas höher, deren anderer etwas tiefer ist, als der Ton der isolirt schwingenden Gabel. Diese Erscheinung, welche auch die übrigen oben beschriebenen Systeme zeigen, wird man sich nach dem Vorhergehenden so zu denken haben, dafs im Allgemeinen nur ein Ton des Systems ein hinreichend kleines logarithmisches Dekrement der Amplituden besitzt, um zur Wahrnehmung zu gelangen, während in dem erwähnten speciellen Falle zwei Töne des Systems von hinlänglicher Dauer sind, um merklich in die Erscheinung zu treten.

Berlin d. 10. Dec. 1868.

VII. *Zur Geschichte des Ozon;* *von R. Clausius.*

Im neusten Hefte des *Repertoriums für Experimentalphysik* von Ph. Carl (Bd. IV, S. 251) befindet sich ein Aufsatz mit dem Titel, »Geschichte des Ozons«, welcher aus der Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie entnommen ist, und welcher ursprünglich aus dem englischen Journale: *The Intellectual Observer* stammt. Ein Punkt dieses Aufsatzes nöthigt mich zu einer kurzen Bemerkung.

Es wird dort die Erklärung des Ozon in folgender Weise besprochen. Nachdem von den Versuchen von Andrews und Tait die Rede gewesen ist, nach welchen Sauerstoff, der Ozon enthält, dasselbe Volumen einnimmt, als ob das Ozon nicht vorhanden wäre, und dabei gesagt ist, dafs dieses Resultat seine Entdecker in Erstaunen und Verlegenheit gesetzt habe, heifst es weiter: »Bald indess ergofs sich neues Licht über dasselbe. Die Experimente waren zu schlagend und dabei zu sorgfältig vorgenommen worden, um lange unfruchtbar zu bleiben, und gerade die Absurdität, welche sie in sich zu schliessen scheinen, brach-

ten den scharfsinnigen Geist Dr. Odling's auf eine einfache Lösung des Problems.«

Diese Lösung des Problems, welche dann angeführt, und welche Odling's Ozon-Theorie genannt wird, besteht darin, daß gewöhnliche Sauerstoff-Moleküle zwei Atome enthalten, daß dagegen beim Ozon die Moleküle aus drei Atomen bestehen, und daß die oxydirende Kraft des Ozon von der Leichtigkeit herrührt, womit jedes dieser Moleküle sein drittes Sauerstoff-Atom verliert.

In einem, schon i. J. 1858 erschienenen Aufsätze »über die Natur des Ozon« ¹⁾ habe ich eine Erklärung vom Ozon gegeben, welche den einige Zeit vorher von mir gezogenen Schluss, daß die Moleküle des gewöhnlichen Sauerstoffs aus je zwei Atomen bestehen müssen, zum Ausgangspunkte hatte. Diese Erklärung bestand darin, daß beim Ozon die Sauerstoff-Atome aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, und daß die starke oxydirende Wirkung des Ozon darauf beruht, daß die aus ihrer Verbindung zu je zweien gelösten Atome sich leichter mit anderen Stoffen vereinigen können, als solche Atome, die noch erst aus jener Verbindung gelöst werden müssen, bevor sie in andere Verbindungen eintreten können. Zugleich habe ich die gerade damals zum ersten Male beobachtete desoxydirende Wirkung des Ozon daraus erklärt, daß Atome, welche aus jener Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich wieder mit anderen Sauerstoff-Atomen zu zweiatomigen Molekülen zu verbinden streben.

Nur darin wich meine erste Erklärung von der jetzt adoptirten Erklärungsweise ab, daß ich damals, wo die Volumenbestimmungen des Ozon noch nicht so zuverlässig und vollständig waren, wie jetzt, glaubte, die aus der Verbindung zu je zweien gelösten Atome blieben ganz frei, während man aus den neueren Volumenbestimmungen von Andrews und Tait sowie aus denen von v. Babo und von Soret schliessen muß, daß die Atome, welche aus

1) Diese Ann. Bd. CIII, S. 644 und Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 327.

ihrer Verbindung zu je zweien gelöst sind, sich an die Molecüle des umgebenden Sauerstoffs in loser Weise anschließen, und mit ihnen zusammen dreiatomige Molecüle bilden. Solche lose gebundenen Atome können beinahe ebenso wirken, wie freie Atome, und man wird daher zugeben, daß die Annahme von dreiatomigen Molecülen, welche ihr drittes Atom leicht abgeben, nicht als eine ganz neue Theorie zu betrachten ist, sondern nur eine geringe Modification meiner ursprünglichen Theorie bildet.

Was nun die Entstehung dieser Modification anbetrifft, so habe ich selbst i. J. 1863, sobald ich von den damals ausgeführten schönen Untersuchungen von Sorét über das Volumen des Ozon die erste Kenntniß aus einer in den *Comptes rendus* erschienenen Notiz erhielt, sofort diese Modification als nothwendig hingestellt ¹⁾. Als ich dann später durch die Güte des Hrn. Sorét seine vollständige Abhandlung ²⁾ erhielt, fand ich, daß auch er schon die Möglichkeit von dreiatomigen Molecülen im Ozon weitläufig besprochen hatte, wenn er sich auch über den Grad ihrer Wahrscheinlichkeit gegenüber von anders zusammengesetzten Molecülen noch etwas reservirt geäußert hatte. Sorét hatte dabei in der loyalsten Weise anerkannt, daß durch diese neue Ansicht meine Theorie nicht umgestoßen, sondern nur leicht modificirt werde, indem der Schlufs seiner Abhandlung wörtlich lautet: »Zum Schlufs will ich noch einige Worte über die Theorie von Clausius sagen. Indem dieser von der Annahme ausgeht, daß ein Sauerstoff-Molecül aus zwei Atomen besteht, erklärt er die Bildung des Ozons durch die Trennung dieser Atome; auf diese Art würde das Ozon aus freien, isolirten Atomen gebildet. Wir haben gesehen und Clausius hat es selbst gesagt, daß dieser letztere Punkt mit den von Andrews und

1) Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Gesellschaft für 1863; Diese Ann. Bd. CXXI, S. 250; Abhandlungen-Sammlung Bd. II, S. 335.

2) *Archives des sciences phys. et nat. t. XVIII*; Verhandlungen des naturhist.-med.Vereins zu Heidelberg, Bd. III; Diese Ann. Bd. CXXI, S. 268.

Tait entdeckten Phänomenen nicht übereinstimmt. Doch um die Hypothese von Clausius mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, genügt es hinzuzufügen, daß jene Atome im Augenblick, wo sie frei werden, sich gleich mit den unzersetzten Sauerstoff-Moleculen verbinden: die Beweisführung von Clausius scheint dadurch nicht erschüttert zu werden, und seine Theorie stimmt dann mit derjenigen, welche wir auseinandergesetzt haben.«

Es ist mir unbekannt, wo und zu welcher Zeit die Abhandlung erschienen ist, in welcher auch Odling die Ansicht von den dreiatomigen Moleculen ausgesprochen hat. Nur wenn dieselbe vor den zuletzt erwähnten i. J. 1863 publicirten Abhandlungen von Soret und mir erschienen ist, kann darauf ein Prioritätsanspruch gegründet werden, und auch in diesem Falle kann sich dem Obigen nach die Priorität nur auf die Modification meiner Theorie und nicht auf die ganze Theorie beziehen.

VIII. *Ueber eine neue Reihe krystallisirter Platin-Verbindungen; von R. Schneider.*

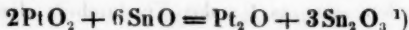
Der Verf. ist auf die im Folgenden zu beschreibende Reihe von Platin-Verbindungen bei Versuchen geführt worden, die sich zunächst auf das Verhalten von Platinoxydlösungen gegen Zinnoxidullösungen bezogen. Diese Versuche, die übrigens noch weit entfernt sind zum Abschlusse geführt zu seyn, sollen hier nur ganz kurz und nur soweit erwähnt werden, wie es für das Verständniß des Folgenden nöthig erscheint.

Versetzt man in einem dicht verschließbaren Gefäße eine Platinchloridlösung, die im Cubikcentimeter 0,01 Grm. Platin enthält, mit einer mäßig concentrirten Auflösung von frisch bereitetem Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure, so

färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkelgelb, dann hellbraun, zuletzt so intensiv dunkelrothbraun, daß sie in stärkeren Schichten ganz undurchsichtig erscheint. Fügt man das Zinnchlorür vorsichtig und in kleinen Portionen so lange zu, bis auf neuen Zusatz die Flüssigkeit sich nicht mehr dunkler färbt, so verbraucht man auf 1 Mol. Platinchlorid nahezu 3 Mol. Zinnchlorür. Ausscheidungen fester Stoffe finden hierbei, wennsonst die angewandte Zinnlösung genug freie Säure enthielt, nicht statt, denn die dunkelbraune Flüssigkeit giebt bei der Verdünnung mit Wasser eine vollkommen klare und durchsichtige Lösung.

Wird die dunkelbraun gewordene Mischung, nachdem sie etwa 12 Stunden im verschlossenen Gefäße gestanden hat, vorsichtig und unter Umrühren mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich aus derselben ein voluminöser, dunkel schwarzbrauner Niederschlag ab. Die über diesem stehende Flüssigkeit ist, wenn man auf 1 Mol. Platinchlorid nicht weniger als 3 Mol. Zinnchlorür angewandt hatte, farblos oder fast farblos und dieselbe enthält dann kein Platin mehr oder doch nur geringe Mengen desselben, was sich auch daran zeigt, daß sie auf neuen Zusatz von Zinnchlorürlösung nicht mehr oder nur schwach bräunlich gefärbt wird. Hatte man dagegen auf 1 Mol. Platinchlorid weniger als 3 Mol. Zinnchlorür angewandt, so besitzt sie eine hell röthlichbraune Farbe, färbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür intensiv dunkelbraun und giebt dann beim Neutralisiren mit Ammoniak von Neuem einen braunen flockigen Niederschlag.

Es will hiernach scheinen, daß die Wirkung des Zinnoxiduls auf das Platinoxid im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:



daß also eine Verbindung entsteht von Zinnsesquioxid (oder von Zinnsäure und Zinnoxidul) mit einem Platinsuboxydul, das nur halb so viel Sauerstoff enthält als das Platinoxidul und das vielleicht identisch ist mit dem von

1) Pt = 197,4; Sn = 118; O = 16.

Cooper¹⁾ bei der Einwirkung von Quecksilberoxydulniträt auf Platinchloridlösung erhaltenen schwarzen Platinoxydul.

Dafs unter den angedeuteten Umständen wirklich eine solche niedrige Oxydationsstufe des Platins gebildet wird, scheint auch daraus hervorzugehen, dafs wenn man zu einer durch schweflige Säure entfärbten Platinoxidylösung (die also nur Platinoxidyl enthält) Zinnchlorürlösung hinzufügt, sofort Braunfärbung eintritt und auf nachherigen Zusatz von Ammoniak ein brauner Niederschlag von der Beschaffenheit des oben erwähnten abgeschieden wird.

Der bei möglichst abgehaltener Luft vollkommen ausgewaschene braune Niederschlag trocknet, über Schwefelsäure gestellt, zu glänzenden spröden Stückchen ein, die beim Zerreiben ein ganz gleichmäfsiges, dunkelschwarzbraunes Pulver geben. Dieses verliert beim Erhitzen an der Luft etwas Wasser, erfährt aber sonst, selbst wenn die Temperatur bis zum Glühen gesteigert wird, keine bemerkenswerthe Veränderung. Im Wasserstoffstrome erhitzt, wird es unter Wasserbildung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt.

Dafs dieses Präparat nicht immer von genau derselben Zusammensetzung erhalten wird, kann kaum befremden: die hervortretenden Schwankungen erklären sich zur Genüge theils aus der Veränderlichkeit der Zinnchlorürlösung, theils und besonders aus dem Umstande, dafs der braune Niederschlag im feuchten Zustande (während des Auswaschens und Trocknens) zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft ziemlich geneigt ist. Ein mit möglichster Sorgfalt bereitetes Präparat zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus

29,10	Proc.	Platin
57,05	„	Zinn
13,85	„	Sauerstoff.

Die empirische Formel $\text{Pt}_2\text{Sn}_6\text{O}_{10}$, nach der die Verbindung zusammengesetzt seyn müßte, wenn die Bildung

1) Gmelin's Handbuch, Bd. III, S. 724.

derselben im Sinne der obigen Zersetzungsgleichung stattfände, würde 31 Proc. Platin, 56 Proc. Zinn und 13 Proc. Sauerstoff verlangen. Stimmen die gefundenen Zahlen mit diesen Werthen auch nicht genau überein, so zeigen sie doch eine unverkennbare Annäherung an dieselben und lassen die vorläufige Aufstellung der obigen Formel wohl als nicht ganz unbegründet erscheinen.

Weitere Versuche, die anzustellen ich mir vorbehalte, müssen über die wahre Zusammensetzung dieser Verbindung, die zum Goldpurpur in einer näheren Beziehung zu stehen scheint, entscheiden. Für den vorliegenden Zweck genügt es, das Verhältniß ihrer Bestandtheile annähernd zu kennen. Möge es erlaubt seyn, dieselbe vorläufig als *zinn-saures Zinnorydul-Platinoxydul* zu bezeichnen.

Der Versuch, durch Behandlung dieser Verbindung mit concentrirten wässrigen Alkalien die wahrscheinlich darin enthaltene niedrige Oxydationsstufe des Platins abzuschneiden, hat kein befriedigendes Resultat ergeben: es findet, während neben den Oxyden des Zinns Platinoxyd-Alkali in Lösung tritt und metallisches Platin als schwarzgraue schwammige Masse abgeschieden wird, eine tiefer greifende Zersetzung statt.

Digerirt man die noch feuchte Verbindung mit stark verdünnter Natronlauge, so geht zwar der gröfsere Theil der Oxyde des Zinns in Lösung, der Rückstand aber, ein schwarzes, ziemlich dichtes Pulver, enthält selbst nach lange fortgesetzter Behandlung mit dünner Natronlauge immer noch Zinn als wesentlichen Bestandtheil. Ausserdem enthält derselbe eine erhebliche Menge von Natron, das selbst durch anhaltendes Waschen¹⁾ nicht daraus entfernt werden kann und das demnach als wesentlich zur Verbindung gehörig betrachtet werden mufs.

Auch diese Verbindung ist im feuchten Zustande zur Oxydation ziemlich geneigt und daher schwierig von gleich-

1) Hierbei findet zuletzt ein trübes Durchgehen der Masse statt, doch läfst sich demselben durch Zusatz von etwas Weingeist zum Waschwasser vorbeugen.

bleibender Zusammensetzung zu erhalten. Bei der Analyse wurden als Mittel aus mehreren Bestimmungen gefunden:

50,0	Proc.	Platin
29,3	„	Zinn
6,0	„	Natrium
13,5	„	Sauerstoff.

Wie man bemerken wird, stehen die für Platin, Zinn und Natrium gefundenen Werthe annähernd im Verhältniß der Atomgewichte dieser Elemente. Ich halte hiernach die empirische Formel $\text{Na}_2\text{Pt}_2\text{Sn}_2\text{O}_6$ nicht für unwahrscheinlich, wage aber nicht, dieselbe als feststehend zu betrachten, so lange mir nicht weitere Versuchszahlen vorliegen.

Möge diese Verbindung, deren nähere Untersuchung ich mir gleichfalls für später vorbehalte, vorläufig als *zinnsaures Platin-xydul-Natron* bezeichnet werden.

Nach diesen kurzen Vorbemerkungen gehe ich zur Beschreibung der interessanten Reihe von Verbindungen über, für deren Darstellung die eben erwähnten Stannate den Ausgangspunkt gebildet haben.

1. Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannat.

Schmilzt man ein inniges Gemenge aus 4 Theilen zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul (bei 100° getrocknet), 6 Theilen reinem kohlen sauren Kali und 8 bis 10 Theilen Schwefel im bedeckten Porcellantiegel, bis kein Aufschäumen mehr stattfindet und behandelt man die erstarrte und vollkommen erkaltete Schmelze mit Wasser, so löst sich diese zum größten Theil mit intensiv brauner Farbe unter Hinterlassung eines cochenillerothen Krystallpulvers, das durch Waschen mit Wasser, worin es unlöslich ist, leicht rein erhalten werden kann.

Anstatt mit kohlen saurem Kali und Schwefel, kann man das zinn saure Zinnoxydul-Platinoxydul auch gleich mit etwa der drei- bis vierfachen Menge gewöhnlicher Schwefelleber zusammenschmelzen: man erhält ganz dieselben Krystalle, wenn auch nicht in gleicher Menge und nicht von gleicher Reinheit.

Wie sich erst später herausgestellt hat, ist zur Darstellung dieser Krystalle die Anwendung von zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul nicht unbedingt nothwendig: man kann anstatt dessen metallisches Platin (am Besten unter der Form von Platinschwamm) und Zweifach-Schwefelzinn (als Musivgold) anwenden. In diesem Falle schmilzt man 6 Theile Platinschwamm, 3 Th. Zweifach-Schwefelzinn, 12 Th. kohlen-saures Kali und 12 Theile Schwefel, auf das Innigste gemengt, zusammen, bis die Masse gleichmäfsig und ruhig fließt und behandelt die erkaltete Schmelze bis zur Erschöpfung mit Wasser. Bei Anwendung dieser letzteren Verhältnisse beträgt die Ausbeute an rothen Krystallen etwa 7,8 bis 8 Theile, was, da diese gegen 60 Proc. Platin enthalten, etwa 75 Proc. des angewandten Platins entspricht. Die übrigen 25 Proc. Platin gehen bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als Kaliumsulfoplatinat in Lösung und können daraus wieder gewonnen werden.

Das nach einer dieser Methoden bereitete rothe Krystallpulver gewährt, selbst bei mäfsiger Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, einen prachtvollen Anblick; er besteht aus lauter scharf ausgebildeten, sechseitigen Tafeln von fast metallischem Glanz, die in dickeren Schichten mit dunkelgranatrother, in dünnen Schichten mit licht gelbrother Farbe durchscheinend sind. Dieselben pflegen um so gröfser auszufallen, je langsamer bei ihrer Darstellung die Schmelze erkaltet war; doch werden sie, auch wenn man im gröfseren Maafsstabe arbeitet, nicht leicht von solchen Dimensionen erhalten, dafs ihre Form mit unbewaffnetem Auge deutlich erkannt werden könnte.

Das Verhalten dieser Krystalle ist Folgendes: Sie sind in Wasser unlöslich und werden nicht dadurch verändert. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, färben sie sich unter Beibehaltung ihrer äufseren Gestalt sofort dunkel schwarzgrau; dabei nimmt die Salzsäure Kali auf, *ohne dafs die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder von einem anderen Gase stattfindet*. Essigsäure wirkt ganz ebenso wie verdünnte Salzsäure, nur etwas langsamer. Der nach

der Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure bleibende, kalifreie Rückstand wird weder von kochender Salzsäure noch von kochender Salpetersäure, ja selbst von Königswasser nur träge angegriffen.

Wird das scharf getrocknete Krystallpulver im Wasserstoffstrome erhitzt, so findet keine bemerkbare Wasserbildung statt, dagegen tritt schon bei mäßigem Erwärmen Schwefelwasserstoff in Menge auf. Bei der Temperatur, die mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner hervorgebracht werden kann, werden der Verbindung durch Wasserstoff $\frac{2}{3}$ ihres Schwefelgehaltes entzogen. Sind diese entwichen, so ist, wenn auch noch Spuren von Schwefelwasserstoff auftreten, die Wirkung des Wasserstoffs doch so träge, daß selbst nach längerem Erhitzen der Rückstand eine kaum bemerkenswerthe Gewichtsabnahme zeigt. — Der nach der Behandlung mit Wasserstoff bleibende Rückstand, ein dunkel graubraunes dichtes Pulver, giebt an Wasser wenig Lösliches ab; die Lösung zeigt alkalische Reaction, besitzt eine gelbliche Farbe und läßt auf Zusatz von Salzsäure wenige dunkelbraune Flocken (von Schwefelplatin und Schwefelzinn) fallen. An verdünnte Salzsäure dagegen giebt der Rückstand mit Leichtigkeit seinen ganzen Alkaligehalt ab, ohne daß — abgesehen von einer sehr geringen Menge — Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Dabei verwandelt sich der Rückstand unter Volumvergrößerung in ein lockeres schwarzbraunes Pulver, das wenn es nach dem Auswaschen und Trocknen unter Luftabschluß erhitzt wird, selbst bei Rothglühhitze keinen Schwefel ausgiebt, das aber beim Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt wird.

Leitet man über das scharf getrocknete Krystallpulver unter schwachem Erhitzen einen Strom von ganz trockenem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich, während die Masse schnell eine graue Farbe annimmt, stets etwas Wasser, ein sicherer Beweis dafür, daß in der Verbindung eine wenn auch geringe Menge Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil enthal-

ten ist. Schwefelwasserstoff tritt dabei nicht auf, wennsonst die Hitze nicht zu hoch gesteigert wird. Der nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas bleibende Rückstand giebt an Wasser reichlich Chlorkalium ab und zwar nahezu die Menge, die dem Kaliumgehalt der ursprünglichen Verbindung entspricht.

Die mit Wasser erschöpfte graue Masse wird von Salz- und Salpetersäure gar nicht, von Königswasser nur sehr träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt sie wie Zunder, indem schweflige Säure (und auch etwas Schwefelsäure) entweichen und ein Gemenge von Zinnsäure und metallischem Platin hinterbleibt. Im Wasserstoffstrome erhitzt, wird dieselbe unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung leicht und vollständig zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt. Dieser letztere Umstand verdient besondere Beachtung, weil er zeigt, dafs, sobald der ursprünglichen Substanz die Elemente des Kalis (durch Salzsäure) entzogen sind, der Rest durch Wasserstoff vollständig reducirt wird, während die ursprüngliche kalihaltige Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nur $\frac{2}{3}$ ihres Schwefelgehaltes abgiebt. Es ist hiernach klar, dafs das letzte Drittel des Schwefels durch Vermittlung der Elemente des Kalis zurückgehalten wird (s. w. unten).

Bei Luftabschluss kann das rothe Krystallpulver bis gegen die Rothgluth erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; es färbt sich in der Hitze nur dunkler, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Wird es dagegen bei Luftzutritt erhitzt, so zersetzt es sich unter Erglühlen und reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Dem gerösteten Rückstande entzieht Wasser Kaliumsulfat nebst etwas freier Schwefelsäure, während ein Gemenge von Zinnsäure und metallischem Platin hinterbleibt.

Die Interpretation aller dieser Erscheinungen wird weiter unten versucht werden. Hier soll zunächst von der Analyse der neuen Verbindung die Rede seyn.

Behufs der Bestimmung des Alkaligehaltes wurde die Substanz bei gelinder Wasserbadwärme bis zur Erschöpfung

mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Lösung, die sich bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff von Zinn und Platin frei zeigte, wurde unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand auf bekannte Weise in neutrales Kaliumsulfat verwandelt.

Die mit Salzsäure erschöpfte Masse wurde darauf im bedeckten Silbertiegel mit dem fünf- bis sechsfachen Gewicht eines Gemenges aus 1 Th. Salpeter und 2 Th. Kalihydrat anfangs schwach und vorsichtig, zuletzt, nachdem die Hauptaction vorüber war, bis zur Rothgluth erhitzt. Die erkaltete Schmelze hinterliefs bei der Behandlung mit Wasser schwammiges zinnhaltiges Platin, dem, nachdem es vollständig mit Wasser ausgewaschen war, durch Behandlung mit mäfsig verdünnter Salzsäure noch eine nicht unerhebliche Menge von Zinnsäure entzogen werden konnte. Der wäfsrige Auszug wurde darauf bis zur deutlich sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, der saure Auszug hinzugefügt und das Gemisch so lange an einen mäfsig warmen Ort gestellt, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden war. Aus der stark mit heifsem Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde nun durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Anstatt die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zunächst mit Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt zu befreien (wobei leicht ein Theil der Zinnsäure hätte mitfallen können), wurde dieselbe gleich mit Schwefelwasserstoff behandelt, das gefällte Zinnsulfid aber, weil es schwefelsauren Baryt beigemengt enthalten konnte, nach dem Auswaschen in Schwefelammonium aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Salpetersäure wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen wurde dasselbe in Zinnsäure verwandelt und diese gewogen.

Das mit Wasser und Salzsäure behandelte (immer noch etwas zinnhaltige) Platin (s. oben) wurde darauf in der eben erforderlichen Menge Königswasser gelöst, etwa ungelöst bleibendes Zinnoxid abfiltrirt und gewogen und aus der Lösung auf gewöhnliche Weise das Platin als Platinsalmiak

gefällt. Kleine mit in die Platinlösung übergegangene Mengen Zinnchlorid blieben hierbei ungefällt¹⁾ und konnten aus der vom Platinsalmiak abfiltrirten farblosen Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und zur Bestimmung gebracht werden.

Behufs der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes wurde die Substanz, nachdem sie im trocknen Kohlensäurestrom durch Erhitzen von jeder Spur anhaftender Feuchtigkeit befreit worden war, im Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas so lange erwärmt, als noch Wasserbildung stattfand und das gebildete Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen. Es muß indess zugegeben werden, daß diese Bestimmung leicht von einem Fehler getroffen wird, der sich um so mehr bemerkbar macht, als der Sauerstoffgehalt der qu. Substanz nur ein sehr geringer ist. Die Wirkung des Chlorwasserstoffgases ist nämlich, da dasselbe nur langsam in das Innere der Kryställchen eindringt, eine ziemlich träge; wird dieselbe nun durch stärkeres Erwärmen der Masse unterstützt, so bilden sich, während zugleich ein wenig Schwefelwasserstoff auftritt, kleine Mengen Chlorzinn, die in die Chlorcalciumröhre gelangen und die Genauigkeit der Wasserbestimmung nachtheilig beeinflussen. Die für den Sauerstoffgehalt gefundene Zahl kann demnach nur als ein Approximativwerth angesprochen werden.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 0,956 Grm. gaben 0,164 Grm. Kaliumsulfat, 1,358 Grm. Baryumsulfat, 0,144 Grm. Zinnsäure und 0,566 Grm. Platin.
- 2) 1,137 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben bei der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas 0,023 Grm. Wasser.
- 3) 0,954 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,167 Grm. Kaliumsulfat, 1,351 Grm. Baryumsulfat, 0,144 Grm. Zinnsäure und 0,570 Grm. Platin.

1) Ammonium-Zinnchlorid (Pinksalz) löst sich in kaltem starkem Weingeist in bedeutender Menge.

- 4) 0,997 Grm. (derselben Bereitung wie bei 3) wurden nach scharfem Trocknen im Wasserstoffstrome erhitzt, so lange noch Schwefelwasserstoff auftrat. Dieses Gas wurde in eine ammoniakalische Lösung von reinem Kupfernitrat geleitet, das gebildete Schwefelkupfer durch Salzsäure und Kaliumchlorat vollständig oxydirt und aus der Lösung schwefelsaurer Baryt gefällt. Dieser wog 0,951 Grm., was 13,09 Proc. Schwefel entspricht, also nahezu $\frac{3}{4}$ von der 19,35 Proc. betragenden Gesamtmenge des Schwefels (s. unten).

Die Gewichtsabnahme, die die Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfahren hatte, betrug 0,129 Grm. = 12,93 Proc., also nahe übereinstimmend mit der gefundenen Schwefelmenge, zum Beweise, daß außer Schwefel Nichts entwichen war.

Der Rückstand von der Reduction wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt, (wobei nur eine Spur Schwefelwasserstoff auftrat) und das gelöste Chlorkalium in Kaliumsulfat verwandelt. Das Gewicht dieses letzteren betrug 0,172 Grm.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel:
Pt	59,20	—	59,75	—	59,47
Sn	11,85	—	11,87	—	11,86
K	7,68	—	7,85	7,74	7,76
S	19,27	—	19,44	—	19,35
O	—	1,79	—	—	1,79.

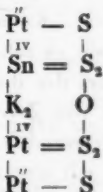
Das relative Atomgewichtsverhältniß, das diesen Zahlen entspricht, ist folgendes:

Sn	O	K	Pt	S
1	: 1	: 2	: 3	: 6

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung wie folgt:



Diese Zeichen aber lassen sich zu der folgenden Formel contrahiren, die der einfachste Ausdruck seyn dürfte, der für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz überhaupt gegeben werden kann und die sich auch, wie mir scheint, mit dem Verhalten der Substanz in genügendem Einklang befindet. Diese Formel ist:

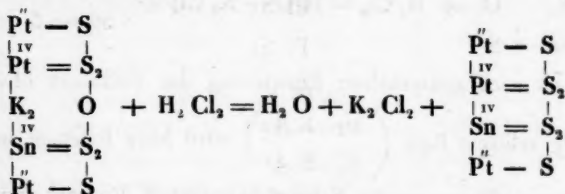


Dieselbe weist den Elementen des Kalis eine Stelle an, wo sie theils an Zweifach-Schwefelplatin, theils an Zweifach-Schwefelzinn (zum Oxysulfosalz) gebunden erscheinen; zugleich aber läßt sie erkennen, daß die genannten Sulfide, während sie einerseits an der Bildung des Oxysulfosalzes theilnehmen, andererseits an Einfach-Schwefelplatin (zu Sulfosalzen) gebunden sind.¹⁾

Hiernach erklärt sich nun das bereits oben S. 112) be-

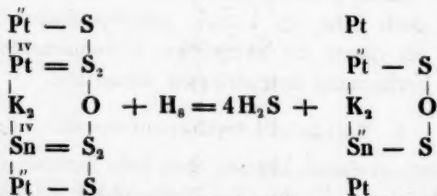
1) Eine andere Formel, die vielleicht eine noch größere Berechtigung hat als die obige, werde ich später anzuführen Gelegenheit haben,

sprochene Verhalten der neuen Verbindung gegen Salzsäure einfach im Sinne folgender Zeichen:



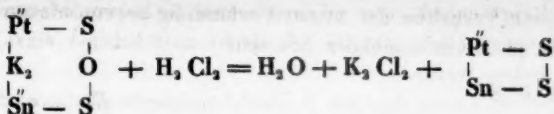
Es entsteht also, ohne daß Schwefelwasserstoff entwickelt wird, neben Chlorkalium und Wasser ein complicirtes Sulfosalz, dessen bereits oben erwähnte Widerstandsfähigkeit selbst gegen starke Säuren um so weniger befremden kann, als dasselbe einen Complex von Schwefelmetallen darstellt, von denen schon ein jedes für sich der Einwirkung starker Säuren hartnäckig widersteht.

Die Wirkung des Wasserstoffs auf die neue Verbindung (s. oben S. 111) dürfte sich unter Zugrundelegung der obigen Formel etwa in folgender Weise veranschaulichen lassen:



Der Rückstand nach der Reduction besteht demnach, abgesehen von mechanisch beigemengtem reducirtem Platin, aus einem Oxydsulfosalz der einfachsten Form, in welchem Zinn und Platin, nachdem sie ihre Tetravalenz eingeübt haben, als zweiwerthige Elemente fungiren.

Daß diesem Oxydsulfosalz durch Salzsäure die Elemente des Kalis leicht und vollständig entzogen werden, ohne daß eine bemerkenswerthe Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet, ist bereits oben angegeben worden; offenbar wirkt hier die Salzsäure im Sinne der Zeichen:



Der nach stattgehabter Einwirkung der Salzsäure bleibende kalifreie Rest $\left(\begin{array}{c} \text{Pt} - \text{S} \\ | \quad | \\ \text{Sn} - \text{S} \end{array} \right)$ wird beim Erhitzen im

Wasserstoffstrome unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu einem Gemenge von Zinn und Platin reducirt. Hier- nach ist klar, daß lediglich durch die Elemente des Kalis

der Zusammenhalt der Gruppe $\begin{array}{c} \text{Pt} - \text{S} \\ | \quad | \\ \text{K}_2 \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Sn} - \text{S} \end{array}$ und der Wider-

stand bedingt war, den dieselbe der weiteren Reduction durch Wasserstoff entgensetzte.

Nach dem Vorstehenden wird der Name, den ich für die neue Verbindung vorgeschlagen habe, nicht ganz unge- rechtfertigt erscheinen. Ich gebe gern zu, daß derselbe sich weder durch präzise Kürze, noch durch Wohlklang empfiehlt; doch habe ich keinen anderen finden können, der besser als dieser die complicirte Zusammensetzung der fraglichen Verbindung auszudrücken vermöchte.

2. Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannat.

Man hätte erwarten können, daß beim Zusammenschmel- zen von zinnsaurem Zinnoxidul-Platinoxidul (oder von Pla- tin und Zinnsulfid) mit Schwefel und Natriumcarbonat in ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei der Darstellung der Kalium-Verbindung angewandt wurden, sich die dieser letz- teren entsprechende Natrium-Verbindung bilden werde. Diefs ist indess, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, nicht der Fall. Man erhält unter diesen Umständen als Hauptprodukt eine Verbindung in grauen, glänzenden Nadelchen, die nur Platin, Zinn und Schwefel, aber kein Natrium enthält. Diese Verbindung kann als

der Repräsentant einer zweiten neuen Reihe von Platinverbindungen gelten, auf die ich später ausführlicher einzugehen haben werde.

Schmilzt man dagegen 2 Theile zinnsaures Platinoxydul-Natron (s. oben) mit 3 Theilen Pottasche und 3 Theilen Schwefel zusammen, so erhält man sofort kleine rothe Krystalle (sechseitige Tafeln), die der oben beschriebenen Kaliumverbindung äusserst ähnlich sind und die die entsprechende Natriumverbindung darstellen.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man 2 Th. zinnsaures Zinnoxidul-Platinoxydul (oder auch anstatt dessen 1 Theil Platinschwamm und $\frac{1}{2}$ Theil Zinnsulfid) mit 3 Th. Pottasche, $\frac{1}{2}$ Theil reiner trockner Soda und 3 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Nimmt man, unter Beibehaltung der sonstigen Verhältnisse, weniger Pottasche und mehr Soda, etwa $1\frac{1}{2}$ Theile von jedem, so bekommt man zwar rothe Kryställchen der Natriumverbindung, doch nur in geringer Quantität und vermischt mit ziemlich viel der oben erwähnten grauen Nadeln.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, dass — wie aus Vorstehendem sich ergibt — die Natriumverbindung nur dann erhalten wird, wenn in der Schmelze neben viel Pottasche eine verhältnissmässig geringe Menge Soda enthalten ist, während die Verbindung gar nicht oder doch nur in geringer Menge entsteht, wenn die Schmelzung mit Soda allein (ohne Pottasche) ausgeführt wird. Ich weis mir dieses eigenthümliche Verhalten nicht anders zu erklären als durch die Annahme, dass bei mässiger Hitze in der kalireichen Schmelze sich die Natriumverbindung vor der Kaliumverbindung bildet, dass sie dagegen bei der höheren Temperatur, die, wie es scheint, bei der Schmelzung mit Soda allein erreicht wird, sich nicht mehr unter den Bedingungen ihres Fortbestehens befindet.

Das Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannat ist äusserlich der entsprechenden Kaliumverbindung sehr ähnlich und besitzt allem Anschein nach dieselbe Gestalt wie dieses; doch zeigt die rothe Farbe desselben einen schwachen Stich ins bräun-

liche, während die Kaliumverbindung mehr bläulich roth erscheint. Auch pflegen die Kryställchen der Natriumverbindung etwas kleiner als unter gleichen Umständen die der Kaliumverbindung auszufallen.

Das Verhalten der Substanz ist dem der Kaliumverbindung so ähnlich, dass darüber nichts Besonderes zu bemerken ist.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate sind folgende gewesen:

- 1) 0,950 Grm., durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter zersetzt, gaben 1,351 Grm. schwefelsaures Baryum, 0,145 Grm. Zinnsäure und 0,581 Grm. Platin.
- 2) 0,809 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben bei der gleichen Behandlung 1,173 Grm. schwefelsauren Baryt 0,122 Grm. Zinnsäure und 0,498 Grm. Platin.
- 3) 0,790 Grm. gaben bei der Behandlung mit Salzsäure und Verwandlung des Chlornatriums in Natriumsulfat 0,117 Grm. des letzteren.
- 4) 0,874 Grm. gaben beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoffgas 0,018 Grm. Wasser.
- 5) 0,902 Grm. gaben 0,130 Grm. Natriumsulfat.
- 6) 1,094 Grm. (einer besonderen Bereitung) gaben 0,162 Grm. Natriumsulfat, 1,551 Grm. Baryumsulfat, 0,170 Grm. Zinnsäure und 0,673 Grm. Platin.
- 7) 1,165 Grm. wurden im Wasserstoffstrome erhitzt, so lange Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfand. Das beim Einleiten dieses Gases in eine ammoniakalische Lösung von reinem Kupfernitrat erhaltene Schwefelkupfer gab nach der Oxydation mit Salzsäure und chloresaurem Kali 0,632 Grm. Baryumsulfat, welche 12,94 Proc. Schwefel entsprechen. Dieser Werth beträgt nahezu $\frac{2}{3}$ der in der Verbindung enthaltenen Gesamtmenge von Schwefel (19,92 Proc.).

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannats in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

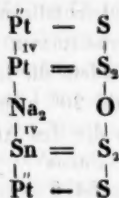
Es wurden gefunden:

	I	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
Pt	61,16	61,55	—	—	—	61,51	61,41
Sn	12,00	11,86	—	—	—	12,22	12,02
Na	—	—	4,8	4,6	4,4	4,79	4,73
S	19,58	19,91	—	—	—	19,49	19,66
O	—	—	—	1,8	—	—	1,80

Die Formel des Natriumplatin-Oxysulfoplatinostannats erfordert folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefund. Mittel
3Pt = 592,2	61,42 Proc.	61,41
Sn = 118,0	12,23	12,02
2Na = 46,0	4,77	4,73
6S = 192,0	19,92	19,66
O = 16,0	1,66	1,80
	<u>964,2</u>	<u>100,00.</u>

Nach Analogie der für die Kaliumverbindung aufgestellten Formel läßt sich für die Zusammensetzung dieser Natriumverbindung die folgende Formel geben:



Ich beschränke mich für diesmal auf die Beschreibung dieser beiden Verbindungen, die gleichsam als die Prototypen der ganzen, in Rede stehenden Reihe angesehen werden dürfen. In einem der nächsten Hefte dieser Annalen hoffe ich über einige andere Glieder dieser Reihe berichten zu können.

Berlin, im Januar 1869.

IX. Ueber die Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern; von P. Kremers.

Nur wenige unzerlegbare Körper besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine unverkennbare Affinität zu dem Wasser. Drei derselben (H und N und O) äußern diese Affinität bloß dadurch, daß sie, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, in dem Wasser sich auflösen. Ein vierter unzerlegbarer Körper (J) wird schon im festen Zustande von dem Wasser gelöst und nur die beiden Atome Br und Cl äußern ihre Affinität zu dem Wasser überdies noch dadurch, daß sie mit demselben auch feste Verbindungen bilden. ¹⁾

Das dem positiven Pole des Körpernetzes naheliegende Atom H ist nur äußerst wenig löslich, denn 1 Gewichtstheil H löst sich bei 0° und 0,76" Druck erst in 578339 Gewichtstheilen Wasser (Bunsen 55) ²⁾. Das dem positiveren Theile des Körpernetzes gleichfalls noch angehörende Atom N ist unter denselben Verhältnissen nur wenig löslicher als das Atom H. Während indess die Löslichkeit des Atoms H (5783) ³⁾ zwischen 0° und 20° nicht in merklicher Weise sich ändert, wird dagegen die des Atoms N

	1 Gew.	1 Atom	Diff.	Quot.
0°	39114	5476		
10	49524	6933	1457	1,266
20	56643	7930	997	1,144

bei steigender Temperatur geringer (Bunsen 55). In Folge dessen bilden (Fig. 2 Taf. III) die Löslichkeitscurven der beiden Atome H und N bei etwa 2° einen Kreuzungspunkt.

Das dem negativen Pole des Körpernetzes naheliegende Atom O ist dagegen (Fig. 2 Taf. III)

- 1) Die angebliche Löslichkeit von B wird bei dessen Aehnlichkeit mit C wohl noch der Bestätigung bedürfen.
- 2) Die dem Namen eines Beobachters folgende Zahl bezeichnet das Jahr der Publication.
- 3) Atomgewicht H = 0,01.

	1 Gew.	1 Atom	Diff.	Quot.
0°	16998	1360		
10	21514	1721	361	1,266
20	24602	1968	247	1,144

schon weit löslicher als die Atome H und N (Bunsen 55). Wie das Atom N, ebenso wird auch das Atom O, den vorstehenden Differenzen zufolge, bei abnehmender Temperatur in steigender Progression löslicher. Da indess die Löslichkeit der beiden Atome N und O bedeutend verschieden ist, so können erst die nebenstehenden Quotienten deutlich zeigen, wie gleichmäÙig sie für beide Atome von 20° bis 0° zunimmt.

Weit löslicher noch als das Atom O ist das dem negativen Theile des Körpernetzes gleichfalls angehörende Atom Cl. Die Löslichkeitscurve dieses Atoms

	1 Gew.	1 Atom	Diff.	Quot.
10°	121	42,7		
20	144	51,1	8,4	1,197
30	177	62,8	11,7	1,229
40	226	80,2	17,4	1,277

unterscheidet sich überdies von denen der Atome N und O wesentlich noch dadurch, daß sie (Fig. 1 Taf. III) ihre convexe Seite der Abscissenaxe zuwendet (Schönfeld 55).

Da nun das Atom Cl nur bis -34° , die drei andern Atome dagegen noch bis zu niedrigeren Temperaturen gasförmig bleiben, so scheint der Verlauf der Löslichkeitscurven bedingt zu seyn durch das Temperaturintervall, welches sie von den Siedepunkten der gelösten Atome trennt.¹⁾

Es gelingt nicht, die Curve Cl abwärts bis zu dem Siedepunkte des gelösten Atoms zu verfolgen, weil dieses

1) Bei 0° und 0,76^m Druck wiegt 1 Liter

H = 0,089578 Grm. Regnault 48

N = 1,256167 „ „ „

O = 1,429802 „ „ „

Cl = 3,2088 „ Gay-Lussac.

Der Ausdehnungscoefficient dieser Gase wurde = 0,003665 (Regnault 49) angenommen und die Ausdehnung des Wassers nach den Beobachtungen von Hagen (56).

Atom schon vorher mit einem Theile des lösenden Wassers die Verbindung $\text{Cl} + 10 \text{ aq}$ bildet. Die Curve Br kann dagegen abwärts nicht bloß bis zu dem Siedepunkte des gelösten Atoms, sondern auch noch darüber hinaus verfolgt werden, weil die Verbindung $\text{Br} + 10 \text{ aq}$ erst unter dem Siedepunkte des Atoms Br sich bildet.

Obgleich nun der Punkt, wo die beiden Curven Br und $\text{Br} + 10 \text{ aq}$ sich schneiden, nicht so deutlich hervortritt wie der entsprechende Punkt der Curven Cl und $\text{Cl} + 10 \text{ aq}$ ¹⁾, so deutet doch schon die verschiedene Richtung, welche die Curve Br oberhalb 20° (Fig. 1 Taf. III) (Dancer 62)

	1 Gew.	1 Atom	Diff.	Quot.
20°	30,2	24,1		
30	31,0	24,7	0,6	1,027

und die Curve $\text{Br} + 10 \text{ aq}$ unterhalb 10°

	1 Gew.	1 Atom	$\frac{1}{2}$ Diff.	$\frac{1}{2}$ Quot.
5°	12,1	20,5		
10	13,1	22,3	1,8	1,089

verfolgt, darauf hin, daß dieser Punkt zwischen 10° und 20° liegen wird. Unmittelbar über diesem Punkte ist, der Differenz und dem Quotienten zufolge, der Verlauf der Curve Br derart, daß er nicht wesentlich verschieden seyn wird von demjenigen der Curve Cl, wenn das Beobachtungsintervall durch stärkern Luftdruck erweitert wird und beide Curven bei gleichem Abstände von den Siedepunkten der gelösten Atome miteinander verglichen werden.

Noch weiter abwärts bis zu dem Schmelzpunkte des gelösten Atoms und darüber hinaus kann die Curve J verfolgt werden, wenn auch hier wieder das Beobachtungsintervall durch stärkern Druck erweitert wird. Daß alsdann die Curve J bei dem Schmelzpunkte des gelösten Atoms einen Wendepunkt (Löslichkeitsmaximum)-erreichen wird, dafür spricht ebensowohl der Lauf der Curve Br und die nur

1) Das Löslichkeitsmaximum des Atoms Cl, welches mit diesem Punkte zusammenfällt, liegt bei 8° (Gay-Lussac) bei 9°—10° (Pelouze 43).

wenig verschiedene Ordinatenlänge entsprechender Curvenabschnitte Br und Cl, als auch die bei gewöhnlicher Temperatur so äußerst geringe Löslichkeit (Fig. 2 Taf. III).

	1 Gew.	1 Atom
11°	5524	6988

des Atoms J (Wittstein 57).

Die Löslichkeitscurven Cl und Br und J unterscheiden sich demnach weniger durch ihren Verlauf, als vielmehr dadurch, daß ihre Wendepunkte mit dem wachsenden Gewichte der gelösten Atome von den beiden Coordinatenaxen sich entfernen.

Es gelingt nicht, die Curve Cl aufwärts bis zu ihrem Inflexionspunkte zu verfolgen, weil die Affinität des Atoms Cl zu dem positiveren Theile H des lösenden Wassers bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, mit der Temperatur sich steigert (Müller 55) und über 100° wohl ebenso bedeutend seyn wird, wie die des Atoms Fl bei gewöhnlicher Temperatur. Die Curven Br und J können dagegen aufwärts bis zu ihren Inflexionspunkten verfolgt werden, weil diese beiden Atome das Maximum ihrer Affinität zu dem positiveren Theile H des lösenden Wassers bei gewöhnlicher Temperatur schon überschritten haben.

Daß auch die Inflexionspunkte der Curven Cl und Br und J mit dem wachsenden Gewichte der gelösten Atome von den beiden Coordinatenaxen sich entfernen, dafür spricht ebensowohl der Lauf der Curven Cl und Br, als auch der Umstand, daß alsdann die Curven J und Br bei höherer Temperatur einander schneiden und, dem bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Verhalten der Curven N und O entsprechend, in derselben Reihenfolge der Abscissenaxe sich nähern, wie die gelösten Atome dem negativen Pole des Körpernetzes.

Das Körpernetz wird demnach an seinen beiden Polen in verschiedenem Grade von dem Wasser angegriffen und gleicht also auch (Bd. 124, S. 413) in dieser Hinsicht den

thermoelektrischen Krystallen, deren beide Pole schon durch ihre ungleichartige Ausbildung auch eine ungleiche Affinität zu dem Wasser bekunden.¹⁾

Indem das Atom Br bei 29° ²⁾ in gleichmäfsig wachsender Menge sich löst, wird (Slefsor 58) das Volum

- 1) Die Thermoelektricität einer Verbindung scheint bedingt zu seyn durch die verschiedene Wärmecapacität ihrer näheren Bestandtheile. Indem diese zufolge ihrer verschiedenen Wärmecapacität einer ungleichen Zeitdauer bedürfen, um die Temperatur einer Wärmequelle zu erreichen, so besitzen sie, bis diese erreicht ist, stets eine verschiedene Temperatur. Wenn hierauf die Verbindung wieder erkaltet, so ist umgekehrt derjenige ihrer näheren Bestandtheile der wärmere, welcher beim Erwärmen der kältere war. Die bei dem Erwärmen der Verbindung beobachteten elektrischen Pole verschwinden daher, sobald die Erwärmung aufhört und werden entgegengesetzt bei der darauf folgenden Erkaltung. Sie können indels auch verschwinden und entgegengesetzt werden während der Erwärmung oder während der Erkaltung (Hankel), wenn die Wärmecapacität der näheren Bestandtheile durch steigende oder fallende Temperatur gleich und entgegengesetzt wird. Die Thermoelektricität ist daher geeignet, die Wärmecapacität und das damit zusammenhängende Volum zu bestimmen, welches die näheren Bestandtheile einer Verbindung besitzen.

Indem einfach weinsaures Kali oder Rohrzucker aus einer heifs gesättigten Lösung beim Erkalten krystallisiren, sind beide an den hemiëdrisch abgestumpften Ecken der gerad oder schief rhombischen Säule elektropositiv. Auch bei Turmalin und Boracit sind es wieder die hemiëdrisch abgestumpften Ecken der Säule und des Würfels, welche beim Erkalten die positiven Pole bilden. Wenn dagegen der Rhodizit, welcher das dem Boracit entsprechende Kalksalz zu seyn scheint (G. Rose), an den entsprechend liegenden hemiëdrischen Abstumpfungen beim Erwärmen elektropositiv wird, so ist dies vielleicht dadurch bedingt, daß der Rhodizit, verschieden von dem Boracit, aus einer sich erwärmenden Lösung krystallisirte, gleichwie auch die schwefelsaure Magnesia aus einer heifs gesättigten Lösung beim Erkalten und die schwefelsaure Kalkerde aus einer bei 35° (Löslichkeitsmaximum) gesättigten Lösung beim Erwärmen krystallisirt. Die Thermoelektricität ist daher auch weiter noch geeignet, Aufschluß zu geben über die Bildungsweise verschiedener Verbindungen, deren künstliche Darstellung noch nicht gelungen ist.

- 2) Diese Temperatur ergibt sich aus dem specifischen Gewichte der gesättigten Lösung und der vorstehenden Löslichkeit des Atoms Br.

100 Gewichtstheile Wasser	= 100,00	0,11
" " " + 1 At. Br	= 100,11	0,15
" " " + 2 " "	= 100,26	0,23
" " " + 3 " "	= 100,49	0,34
" " " + 4 " "	= 100,83	

der Lösung, den Differenzen zufolge, in steigendem Grade gröfser, bis es bei

100 Gewichtstheilen Wasser + 4,06 Atomen Br = 100,85 einen Gränzwertb erreicht, bei welchem die Lösung gesättigt ist.

Da nun bei derselben Temperatur vor der Lösung das Volum von (Pierre 48)

100 Gewichtstheilen Wasser + 1 Atom Br = 100,26 ist und durch jedes weitere Atom Br um den Werth 0,26 zunimmt, so wird bei steigender Concentration die Modification des mittleren Volums $\frac{h-m}{h}$ 1)

100 Gewichtstheile Wasser	+ 1 Atom Br	= + 0,0015
" " " + 2 Atome "	= 0,0026	
" " " + 3 " "	= 0,0029	
" " " + 4 " "	= 0,0021	

zunächst gröfser, erreicht bei der Lösung von etwa 3 Atomen Br in 100 Gewichtstheilen Wasser ein Maximum und ist bei dem Punkte der Sättigung

100 Gewichtstheile Wasser + 4,06 At. Br = + 0,0020.

Bedeutend gröfser als die vorangehende, ist die Modification des mittleren Volums, wenn das gasförmige Atom Cl sich löst. Wird das Volum der Lösung von

100 Gewichtsth. Wasser + 1 At. Cl bei 0° = 100,00 2) und der Ausdehnungscoefficient dieser Lösung gleich dem des Wassers angenommen, so wird die Modification des mittleren Volums

1) h bezeichnet das Volum vor und m das Volum nach der Lösung.

2) Da das Volum der Lösung von

100 Gewichtstheilen Wasser + 1 Atom Br bei 29° = 100,11 ist, so wird es wohl zwischen diesem und 100,00 liegen.

100 Gewichtsth. Wasser + 1 At. Cl bei $0^{\circ} = +0,52^1)$

"	"	"	+	"	"	"	10	=	0,53
"	"	"	+	"	"	"	20	=	0,54
"	"	"	+	"	"	"	30	=	0,55
"	"	"	+	"	"	"	40	=	0,56

sowohl bei gleichbleibender Concentration und steigender Temperatur, als auch bei gleichbleibender Temperatur und steigender Concentration gröfser und erreicht bei den Punkten der Sättigung die Werthe (Fig. 3 Taf. III)

100 Gewichtsth. Wasser + 1,59 At. Cl bei $0^{\circ} = +0,64$

"	"	"	+	2,34	"	"	10	=	0,73
"	"	"	+	1,96	"	"	20	=	0,70
"	"	"	+	1,59	"	"	30	=	0,66
"	"	"	+	1,25	"	"	40	=	0,61.

Die Modification des mittleren Volums ist dagegen weit geringer bei den Punkten, bei welchen die Atome H und N und O (Fig. 4 Taf. III)

100 Gewichtsth. Wasser + 0,017 At. H bei $0^{\circ} = +0,019$

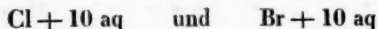
"	"	"	+	0,017	"	"	10	=	0,020
"	"	"	+	0,017	"	"	20	=	0,020
"	"	"	+	0,018	"	N	0	=	0,020
"	"	"	+	0,014	"	"	10	=	0,016
"	"	"	+	0,013	"	"	20	=	0,015
"	"	"	+	0,074	"	O	0	=	0,040
"	"	"	+	0,058	"	"	10	=	0,033
"	"	"	+	0,051	"	"	20	=	0,030

gesättigte Lösungen bilden.

Während das Atom Cl noch bei 9° d. h. 43° über seinem Siedepunkte mit 10 Atomen Wasser verbunden krystallisirt, verliert dagegen das Atom Br diese Fähigkeit schon bei etwa 14° d. h. 45° unter seinem Siedepunkte.

- 1) Die bei 0° beobachtete Modification ist die Summe zweier Modificationen, deren eine zunächst die Bildung der Verbindung $\text{Cl} + 10 \text{ aq}$ und deren andere alsdann die Auflösung dieser Verbindung begleitet.

Von den vorstehenden nur wenig verschieden, zeigen auch diejenigen Temperaturen, bis zu welchen die Verbindungen



an der Luft beständig sind, ein dem vorerwähnten ähnliches Verhältniß.

X. Ueber die Körnerprobe am zwei-axigen Glimmer; von E. Reusch.

(Aus d. Monatsbericht, d. Berlin, Akademie, Juli 1868).

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Anwendung des Körners zur Hervorrufung von Durchgängen an Krystallen empfohlen und die Schlagfiguren von Steinsalz und Doppelspath besprochen. In letzter Zeit habe ich den Glimmer mit diesem Hilfsmittel untersucht und glaube wenigstens in einer Richtung zu einem charakteristischen Resultat gelangt zu seyn, das vielleicht Andere, denen eine reichere Auswahl von Glimmer zu Gebote steht, veranlassen könnte, die Sache näher zu prüfen. Um nicht edles Material zu verderben, habe ich mich vor der Hand auf die Glimmer des hiesigen physikalischen Cabinets beschränkt; von keinem kenne ich den Fundort und die chemische Zusammensetzung, dagegen habe ich von allen die Schlagfigur, so wie die Ebene und den Winkel der optischen Axen bestimmt.

Die Dicke der angeschlagenen Platten variierte von 0,15 bis 0,3^{mm}; als Unterlage diente gewöhnlich die Hirnseite eines Büxstücks, manchmal eine abgefeilte Steinsalzplatte. Der Körper hatte 40^{mm} Länge und war von blankem Stahldraht von 3,5^{mm} Dicke genommen; der Winkel an der Spitze betrug etwa 60°. Das Gewicht des Hämmerchens

1) Monatsbericht vom April 1867, S. 220. (Ann. Bd. 132, S. 441.)

sammt Griff war 42^{mm}. Die Spitze muß scharf und rund seyn und ist daher von Zeit zu Zeit in der Drehbank mit einer Schmirgelfeile zu schärfen. Gewöhnlich habe ich den Körner vor dem Schlage auf die Platte an einer nicht zerklüfteten Stelle aufgesetzt; manchmal fand ich es passend, den Körner zwischen den auf der Platte ruhenden Fingern in kleinem Abstand von ihr zu halten, so daß die Spitze beim Schlag mit einer gewissen Geschwindigkeit ankam. Je dünner die Platte, um so feiner und kürzer muß der Schlag seyn.

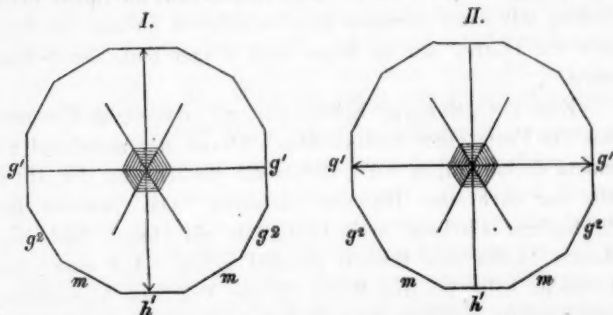
Eine gut gelungene Schlagfigur auf zweiaxigem Glimmer hat die Form eines sechssirahligen Sterns, der manchmal zu einem dreistrahligen wird, indem die Radien von der Mitte aus nur nach *einer* Richtung verlaufen. Das Centrum der Schlagfigur erscheint sehr häufig als ein kleines Sechseck, dessen Seiten den Radien parallel gehen. Auf einaxigem Glimmer habe ich den Stern nie mit Präcision hervorbringen können, weswegen im Folgenden nur vom zweiaxigen die Rede seyn soll.

Im Ganzen habe ich zehn, wie ich glaube ziemlich verschiedene, Glimmer untersucht. Bei den neun ersten, die wohl zu der gewöhnlichen Sorte (Kaliglimmer?) gehören und bei welchen der Winkel der optischen Axen von 68° bis 73° variierte, steht *einer der Radien der Schlagfigur senkrecht zur Ebene der optischen Axen*; bei dem zehnten, der ein lithionhaltiger blanker Glimmer von 48° 30' Axenwinkel ist, geht *einer der Radien parallel der Ebene der optischen Axen*. Hiernach können wohl die Glimmer, je nach der Lage des charakteristischen Radius der Schlagfigur gegen die Ebene der optischen Axen, in zwei Klassen getheilt werden, und die erste Klasse dürfte die Mehrzahl der Glimmer enthalten.

Es entsteht nun aber die schwierige Frage, welchen Flächen des Glimmers die Radien der Schlagfigur entsprechen. Nehmen wir mit Senarmont ¹⁾ (dessen Flächenbezeichnung der Hauptsache nach beibehalten werden mag) als Grund-

1) *Ann. d. chim. Sér. III, T. 34, p. 171.*

form des Glimmers eine gerade rhombische Säule von 120° an, deren Flächen (110) mit m bezeichnet werden, so giebt es eine zweite Säule von ebenfalls 120° , deren Flächen g_2 das Zeichen (130) haben; ferner tritt hinzu eine Fläche g_1 (010), welche den scharfen Winkel der ersten Säule, und eine Fläche h_1 (100), welche den scharfen Winkel der zweiten Säule oder den stumpfen der ersten wegnimmt.



Von der Fläche h_1 ist in Senarmont's Abhandlung nicht die Rede, ich habe sie aber an einem Exemplar zugleich mit g_1 gesehen. Die Gesamtheit der Flächen m , g_2 , g_1 , h_1 ist aber so sehr von viergliedrigem Habitus, daß es mir bei dem Mangel an wirklichen Krystallen unmöglich scheint, selbst bei wohlbegrenzten Tafeln die Flächen m und g_2 , oder g_1 und h_1 von einander zu unterscheiden. Aus demselben Grunde scheint es auch unmöglich zu sagen, ob die zwei Radien, welche den charakteristischen Radius begleiten, den Flächen m oder g_2 entsprechen.

Die ziemlich willkürliche Annahme, die ich einstweilen machen möchte, und die ich im Folgenden einigermaßen zu begründen suchen will, ist nun die: *in allen Glimmern ist der charakteristische Radius der Schlagfigur parallel der Fläche h_1 und die zwei andern Radien sind parallel den Flächen g_2 .* In dieser Hypothese ist einmal enthalten, daß in allen Glimmern die Radien der Schlagfigur demselben Flächensystem entsprechen, und hiefür weiß ich freilich nur anzuführen, daß diese Annahme dem krystallonomischen

Instincte nicht zuwider ist. Ferner ist in jener Hypothese enthalten, daß die Schlagfigur sich nicht nach den Hauptflächen m und g_1 , sondern nach den secundären Flächen g_2 und h_1 richtet; und für diese Annahme, ob sie gleich dem genannten Instincte weniger zu entsprechen scheint, glaube ich einige Analogien beibringen zu können. Auf Steinsalz erhält man durch die Körnerprobe beim feinsten Schläge schon das Diagonalkreuz, welches den zu der geschlagenen Fläche senkrechten Dodekaëderflächen entspricht, während Sprünge nach den Würfelflächen noch nicht auftreten. Es ist daher denkbar, daß die Körnerprobe auch an anderen Krystallen in erster Linie Trennung nach den Flächen kleinster Cohäsion und daher leichtester Verschiebbarkeit hervorruft. Der sechseckige Kern der Schlagfigur scheint mir ferner darauf hinzudeuten, daß hier Gleitflächen ins Spiel kommen könnten, die nun allerdings nicht nothwendig Säulenflächen, sondern wohl eher octaëdrische und dodekaëdrische Flächen seyn dürften, die mit den ersten je in einer horizontalen Zone lägen. In dieser Beziehung erinnere ich an die Schlagfigur auf den Rhomboëderflächen des Kalkspaths, wo sich die Mitwirkung einer Gleitfläche an der Streifung der dreieckigen Schlagfigur zu erkennen giebt.

Die Analogie wird man vielleicht etwas treffender finden, wenn man die Schlagfigur auf einem Schiffe senkrecht zur Axe des Doppelspaths betrachtet: man erhält, wie ich eben erst gefunden habe, zierliche schneeflockenartige Sechsecke, deren Seiten parallel sind den Flächen des nächst stumpferen Rhomboëders, und hier ist wohl kein Zweifel, daß das Auftreten des Sechsecks mit den Gleitflächen des Doppelspaths zusammenhängt.

Aber alle diese Analogien haben nichts Zwingendes und ich muß daher die Entscheidung über den Werth oder Unwerth meiner Hypothese Solchen überlassen, denen tiefere Kenntnisse des Mineralreichs, namentlich aber wohlgebildete Glimmerkrystalle zu Gebote stehen, an welchen die Flächen m und g_2 mit Sicherheit unterschieden werden können.

Beigegeben waren vorstehender Mittheilung 10 Glimmerproben mit daran angebrachten Schlagfiguren, an welchen durch zwei Parallelstriche die Lage der optischen Axenebene angegeben ist. Ihre Beschreibung wird hier beigelegt, da bei jedem Glimmer der Winkel der optischen Axen angeführt ist. Leider konnte die Angabe der Fundörter der Glimmerproben, die unbekannt sind, nicht auch hinzugefügt werden.

Zweiaxige Glimmer.

(Der Winkel der optischen Axen ist durch φ bezeichnet.)

Erste Klasse. Ein Radius der Schlagfigur steht senkrecht zur Ebene der optischen Axen.

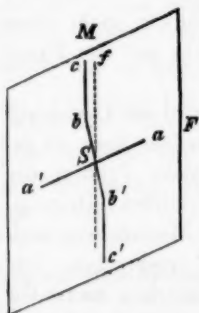
1. $\varphi = 70^\circ$. Ein Faltensystem nach m ; Spuren von h_1 .
 2. $\varphi = 73^\circ 30'$. Glänzende Linien nach g_2 ; m untergeordnet. Schwache Spur von h_1 .
 3. $\varphi = 66^\circ 30'$. Das eine m in scharfen Sprüngen und Falten, das andere in breiten wenig regelmäßigen Falten. An den schmutzigen Zeichnungen Spuren von g_2 und h_1 . Andeutung von g_1 durch einige kurze scharfe Linien.
 4. $\varphi = 73^\circ 30'$. Sprünge und Kanäle nach m , g_2 und h_1 ; die Kanäle zum Theil mit doppeltbrechender Substanz erfüllt; Falte nach g_1 rechts am Ende.
 5. $\varphi = 71^\circ$. Lange Falten nach einem m ; Spur von einem g_2 .
 6. $\varphi = 72^\circ 40'$. Unsichere Rudimente von m am unteren Theile. Schwache Spuren von g_1 .
 7. $\varphi = 70^\circ$. Ein m deutlich, das andere nur durch einen Strich angedeutet; h_1 ; g_2 schwach.
- 8a und b. Schlechter Zwillling. $\varphi = 68^\circ 30'$. Offenbar ist hier m die Zwillingsfläche. In der längeren Naht fällt g_1 von 8a mit dem anderen m von 8b zusammen; in der kürzeren Naht (links oben) fällt g_2 von 8a mit h_1 von 8b zusammen.
9. $\varphi = 75^\circ$. Die beiden m deutlich; weniger die g_2 ; vielleicht auch g_1 .

Zweite Klasse. Ein Radius der Schlagfigur geht parallel der Ebene der optischen Axe.

10. $\varphi = 48^\circ 30'$. Lithionhaltiger Glimmer. Die Gränzlinien zwischen hell und dunkel halte ich für g_2 ; die rechts oben am Rande befindliche spiegelnde Seitenfläche möchte ich als m ansprechen.

XI. Die Körnerprobe am krystallisirten Gyps; von E. Reusch.

Um Gypsplättchen der Körnerprobe zu unterwerfen, setzt man eine Nähnadel senkrecht auf das Plättchen und giebt einen schwachen Schlag. Wie zu erwarten steht, erhält man als Schlagfigur im Allgemeinen Sprünge, welche zum muschligen und faserigen Bruch in Beziehung stehen. Allezeit, sogar in dem so weichen und biegsamen Gyps aus dem Salzgebirge, erhält man einen scharfen glänzenden Sprung parallel dem muschligen Bruch, der durch den Schlagpunkt geht und zur angeschlagenen Fläche senkrecht steht. Die Sprünge parallel dem Faserbruch verhalten sich anders: während die Schlagfigur im weichen Gyps durch die allezeit große Zahl von Rissen längs der Faserung immer etwas



confus ausfällt; so hat sie in dem Gypse von Nordhausen am Harz und vom Montmartre etwas ganz Präcises, das mit der beistehenden Figur erläutert werden mag. Die Linie aa' entspricht dem scharfen Sprung parallel dem muschligen Bruch M ; die dem Faserbruch F parallelen Sprünge bc , $b'c'$ gehen im Allgemeinen nicht durch den Schlagpunkt S , sondern rechts und links daran vorbei und sind durch einen geraden, zur Krystallfläche senk-

rechten Sprung bb' mit einander verbunden, welcher mit Sa einen Winkel bildet, der nach angestellten Messungen nahe $10^{\circ} 30'$ gröfser ist als der Winkel, den die Richtung der Faserung Sf mit derselben Geraden Sa macht. Häufig findet bei b und b' eine Abrundung der Ecken statt und die Schlagfigur erhält so ganz den Habitus eines gestreckten lateinischen f , welches somit *buchstäblich* den Faserbruch indicirt.

Dem Sprunge bb' entspricht nun ein meines Wissens noch nicht aufgeführter Blätterbruch, der sich übrigens auch direct beim Spalten gröfserer und dickerer Platten, oder bei vorsichtigem Abbrechen eines dünnen Plättchens längs bb' nachweisen läfst. Hr. Hüttenmeister Ulrich in Oker, dem ich das Hauptmaterial zu diesen Versuchen verdanke, hat nachträglich diesen Bruch an einer seiner Platten als spiegelnde Fläche vorgefunden.

Wenn man in der Fig. 2 zu der berühmten Abhandlung von F. E. Neumann über den Gyps (Poggendorff's Annalen, Bd. 27, Taf. III) ein linkes n mit einem rechten u verbindet, so geht dieser Zonenkreis auch durch die beiden r und schneidet die Medianlinie MTM im Flächenort des neuen Bruchs.

Legt man die Fig. 530 in Phillips' Mineralogy (*new edition*, 1852) zu Grunde, so gehen die drei Zonenkreise mw , ku , $k'n$ durch denselben Punkt des Zonenkreises adt und man findet als Symbole dieses Punktes, den ich mit f bezeichnen möchte, (203). Die Rechnung giebt dann $tf = 10^{\circ} 25' 15''$ als Winkel dieses Bruchs mit der Faserichtung.

In der Mineralogie von Phillips wird als Faserbruch nicht die Fläche t , sondern das zu derselben Zone bt gehörige Augitpaar n angegeben. Eine nähere Prüfung der Schlaglinien bc , $b'c'$ (obige Figur) im reflectirten Licht zeigt, dafs diese Sprünge niemals senkrecht zur Medianebene sind, sondern wahrscheinlich dem Augitpaar n entsprechen. Ich denke mir die Sache so: beim Schlage entstehen zuerst die zur Medianebene senkrechten Sprünge aa' und bb' , und

nachher erst findet in Folge der Durchbiegung ein Gleiten nach den Flächen n statt. Auch beim Abbiegen einer etwa millimeterdicken Platte nach der Faserrichtung erhält man häufig ziemlich spiegelnde Flächen, die nicht senkrecht zur Medianebene stehen. Außerdem ist es wohl nicht wahrscheinlich, daß am Gyps zwei zur Medianebene senkrechte Blätterbrüche existiren, welche nur einen Winkel von 10° mit einander machen.

Tübingen 29 Oct. 1868.

XII. Ueber die Beziehung der Pole zur magnetischen Vertheilungscurve; von R. Most.

Lehrer an d. Friedrich-Vilhelms-Schule in Stettin.

Wählt man die Magnetaxe eines Linearmagnets zur X-Axe, die Mitte des Magnets zum Anfangspunkt der Coordinaten, so mag die Vertheilungscurve durch $y = fx$ gegeben seyn; nimmt man $2n + 1$ Molecüle an, so bezeichnet $+y_0 = +f(x=0)$ das Nordfluidum des mittleren Molecüls und $+y_i = +fx_i$ das Nordfluidum des i ten Molecüls nach rechts gezählt; ist δ der Durchmesser eines Molecüls, so ist $y_i \delta$ das magnetische Moment des i ten Molecüls, das nach van Rees ¹⁾ ersetzt wird durch $\frac{y_i \delta}{\epsilon}$, wo ϵ die Entfernung zweier Molecüle ist, so daß zwischen dem i ten und $i + 1$ ten Molecül, wenn das Nordfluidum in jedem Molecül nach der positiven Richtung hinliegt, die Masse $\frac{\delta}{\epsilon} (y_i - y_{i+1}) = -\frac{\delta}{\epsilon} \frac{dy_i}{dx_i}$ frei zu denken ist; außerdem ist noch auf die magnetische Masse $+\frac{\delta}{\epsilon} y_n$ hinter dem letzten Molecül zu achten. Der Schwerpunkt der so auf dem rechten Theil

1) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 435.

des Magnets frei gedachten magnetischen Massen ist der Nordpol; seine Masse M ist also:

$$1. \quad M = -\frac{\delta}{\epsilon} \int_0^{x_n} \frac{dfx}{dx} dx + \frac{\delta}{\epsilon} f x_n = + \frac{\delta}{\epsilon} f(x=0).$$

die Pole sind also mit magnetischen Massen erfüllt zu denken, welche so viel mal kleiner sind als die magnetischen Massen des mittleren Molecüls, wie die Entfernung zweier Molecüle gröfser ist als ihr Durchmesser.

Für den Abstand e des Poles von der Mitte hat man die Bedingungsgleichung:

$$2. \quad M \cdot e = \frac{\delta}{\epsilon} \left[\left(x_n + \frac{\epsilon}{2} \right) f x_n + \sum_{i=0}^{i=n-1} \left(x_i + \frac{\epsilon}{2} \right) (y_i - y_{i+1}) \right] \\ = \frac{\delta}{\epsilon} \int_0^l f x \cdot dx,$$

wenn $2l$ die Länge des Magnets ist; setzt man für M den aus 1. erhaltenen Werth ein, so ist:

$$3. \quad e \cdot y_0 = \int_0^l f x \, dx.$$

Legt man also bei einem Magnet AB mit der Vertheilungcurve CD (Fig. 1 Taf. IV) durch die Mitte G derselben ein Rechteck $SEFN$, welches an Inhalt gleich ist dem Flächenstück $ACGDB$, so sind S und N die Pole des Magnets.

Diese Construction der Pole sagt deutlich, dafs die Pole bei einer convexen Vertheilungcurve, wie sie Fig. 1 Taf. IV zeigt, innerhalb, bei einer geradlinigen in den Endpunkten und bei einer concaven Vertheilungcurve (Fig. 2 Taf. IV) auferhalb des Magnets liegen müssen. Hält man also eine solche Vertheilung, bei der die mittleren Theile schwächer erregt sind als die an den Enden, für möglich, so mufs man auch zugeben, dafs die Pole auferhalb des Magnets liegen können. — Bekanntlich haben Lambert und Kupffer¹⁾

1) Gehler's physikalisches Wörterbuch Bd. VI, S. 804.

eine solche Lage der Pole beobachtet, während Lamont ¹⁾ dieselbe für unmöglich erklärt. — Fragt man sich, wo eine concave Vertheilungcurve am leichtesten vorkommen kann, so wird man dieselbe besonders bei den kurzen Magnetenadeln vermuthen dürfen, weil bei denselben die Endmoleculc so gut wie die mittleren der Induction aller übrigen ausgesetzt sind; ferner ist nun zu berücksichtigen, dafs die wirklichen Magnete nicht Linearmagnete sind, sondern eine gewisse Dicke haben, so dafs der Gesamt-Magnetismus der Querschnitte zu vergleichen ist; da nun die inneren Moleculc der mittleren Querschnitte durch die umliegenden stärker geschwächt werden, als dies in den äufseren Querschnitten geschieht, so kann es wohl kommen, dafs, obwohl die äufseren Theile der mittleren Schnitte stärker inducirt sind als die äufseren Theile der Endschnitte, doch in Summa die mittleren Querschnitte schwächer erscheinen als die Endschnitte. Ausserdem mufs die concave Curve bei starken Magneten eher als bei schwachen eintreten, da bei einer Maximalinduction von aufsen die gegenseitige Molecularinduction nothwendiger Weise nur schwach zur Geltung kommen kann.

Dafs übrigens bei einer concaven Vertheilungcurve die Pole aufserhalb liegen müssen, kann auch leicht aus der dazu gehörigen Intensitätscurve des freien Magnetismus (Fig. 3 Taf. IV) ersehen werden; hinter den freien magnetischen Massen m der Enden liegt eine entgegengesetzte Masse μ ; — die letztere bei kleinen Magneten im Experimente etwa durch eine noch kleinere Nadel nachzuweisen wird unmöglich seyn, da die nahe liegende entgegengesetzte Masse m der Endfläche mit ihrem Einflufs überwiegt; — hat der Schwerpunkt der Masse μ die Entfernung a von der Mitte, so ist für den Pol:

$$e(m - \mu) = ml - \mu a$$

$$> ml - \mu l$$

also

$$e > l.$$

Dafs der Pol auch als Schwerpunkt ungleichartiger Mas-

1) Karsten's Encyclopädie der Physik Bd, XV, S. 297.

sen, wie er sich in der letzten Betrachtung darstellt, seine Eigenschaft, für grössere Entfernungen der Centralpunkt der von der einen Hälfte des Magnets ausgeübten Kräfte zu seyn, behält, braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden.

XIII. *Ein einfacher Beweis des zweiten Wärmegesetzes; von R. MoSt.*

Das zweite Wärmegesetz, welches ohne Rücksicht auf den Träger des Kreisprocesses, ob derselbe nun ein permanentes Gas oder Dampf oder der elektrische Strom sey, die Beziehung der zu- und abgeleiteten Wärmemengen zu den Temperaturen, d. h. zu eigenen Eigenschaften der Wärme darstellt und sich also ganz im Kreise der wirkenden Ursachen bewegt, ist seinem Wesen nach einfacher als das erste Wärmegesetz, welches die Beziehung der Wärme nicht nur zur Temperatur, sondern auch zur Disgregation und äusseren Arbeit feststellt. Nichts desto weniger bietet die zweite Wärmegleichung Schwierigkeiten in ihrer Ableitung; vermeidet Zeuner es, den Beweis wie Clausius auf ein eigenes Princip zu stützen, so sieht er sich doch gezwungen, die im integrierenden Factor eingeführte Temperaturfunction durch eine Hypothese ¹⁾ zu bestimmen.

Im Nachfolgenden glaube ich, mit Vermeidung eines eigenen Grundsatzes oder einer besonderen Hypothese, nur gestützt auf die geläufigen Vorstellungen von einer Wärmequantität und von einem Kreisprocesse als einem sich wiederholenden Vorgange, das zweite Wärmegesetz streng ableiten zu können. Sollte ich aber die Strenge des Beweises zu hoch anschlagen, so wird man die nachfolgende Darlegung vielleicht als brauchbare Veranschaulichung des zweiten Wärmegesetzes gelten lassen.

1) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie S. 74—76.

Fragt man sich, wie eine bestimmte Wärmemenge Q eigentlich zu definiren sey, so wird sie nach den geläufigen Vorstellungen der Physiker etwa dahin zu fixiren seyn, dafs sie

- 1) proportional ist den Volumeinheiten eines ideellen permanenten Gases, welche durch sie erwärmt werden können,
- 2) proportional der Temperatur ist, bis zu welcher jene Volumeinheiten erwärmt werden können.

Die Wärme ist also eine Gröfse zweier Dimensionen, von denen die eine die Temperatur ist; aus den Eigenschaften der Gröfse zweier Dimensionen der Fläche müssen sich daher die Gesetze der Wärme ableiten lassen, welche aus ihrem Wesen als Gröfse zweier Dimensionen herkommen. Wenn man somit in einem rechtwinkligen Coordinatensystem (Fig. 4 Taf. IV) die Temperatur zur Ordinate die ad 1) bezeichnete Masse zur Abscisse macht, so ist der Inhalt des Rechteckes $ABCD$ geeignet, die Wärmemenge Q bei der Temperatur $T = AB$ darzustellen; bewegt sich der Punkt P mit wachsender Abscisse, so weist der von seiner Ordinate beschriebene Flächenraum auf eine zugeleitete Wärme hin, eine entgegengesetzte Bewegung deutet eine Ableitung der Wärme an. Denkt man sich nun den Punkt P den Lauf auf der Curve CEG nehmen, dann stellen $DCEF$ und $FEGH$ neue Wärmemengen dQ dar, welche bei den Temperaturen resp. CD und EF zugeführt werden, und die weiter fortschreitende Curve zeigt ein Zuführen von Wärme bei den durch die Ordinaten ausgedrückten Temperaturen an; wendet sich die Curve bei J , so wird damit angezeigt, dafs nun ein Ableiten der Wärme, z. B. des Wärmeelementes $KJLM$ bei der Temperatur JK stattfindet. Soll nun bei irgend einem Wärmevorgange ein Kreisprocefs eintreten, d. h. sollen in stetiger Folge dieselben Zuleitungen und später dieselben Ableitungen von Wärme eintreten, so mufs die Curve zu dem Punkt C zurückkehren, d. h. eine geschlossene seyn. Da nun aber $\frac{dQ}{T}$ die Abscissenelemente DF , FH , MK etc. sind, so ist

klar, daß das Integral $\int \frac{dQ}{T}$, bei welchem die zugeleiteten Wärmemengen positiv, die abgeleiteten negativ genommen werden, für den jedesmaligen Umgang des Kreisprocesses der Null gleich ist.

Der einfachste Kreisprocess wird auch durch die einfachste Figur, das Rechteck $RNOP$ (Fig. 5 Taf. IV) dargestellt; die Wärme $Q = SNOU$ wird zugeleitet bei der Temperatur $T = NS$; die Wärme $Q_1 = SRPU$ wird bei der Temperatur $T_1 = RS$ abgeleitet; die Zwischengänge OP und RN finden statt ohne Wärmezufuhr oder -ableitung; offenbar ist $\frac{Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}$.

Man sieht also, das zweite Wärmegesetz ist eine theoretische allgemeine Folgerung aus der Auffassung der Wärme als GröÙe zweier Dimensionen; es gilt ganz unabhängig von der Ausführung, ja von der Ausführbarkeit eines solchen Vorganges. Fragt man sich nun, in welcher Weise ein solcher Vorgang möglich sey, bei dem Wärme bei bestimmten Temperaturen zu- und abgeleitet wird, so daß schließ- lich die durch den Inhalt der umschlossenen Figuren dargestellten Wärmemengen an einen bestimmten Träger, eine gewisse Menge Gas oder Dampf etc., abgegeben werden, ohne daß derselbe nach Vollendung des Kreisprocesses geändert ist, so ist das nicht anders möglich, als daß die Wärme als Arbeit fortgegeben ist und der Träger unter Ueberwindung von Widerständen und Nachgeben gegen dieselben einen Kreislauf von Veränderungen durchmacht. Dabei kann nun zweierlei eintreten; entweder sind diese Veränderungen einzig und allein Wirkungen der besprochenen Wärmeveränderungen und dann muß das Gesetz offenbar streng zur Erscheinung kommen, oder es treten noch *selbstständige* Veränderungen der äußeren Widerstände hinzu, welche sowohl die Volumen- und Druckveränderungen des Trägers, wie auch die Wärmevorgänge modificiren. Das erste findet statt, wenn die äußeren Widerstände den von der Wärme hervorgebrachten Druckkräften gleich kommen, oder doch nur unendlich wenig von

ihnen verschieden sind, d. h. wenn der Proceß umkehrbar ist. Das Zweite tritt ein, wenn die Widerstände nach eigenem Gesetz um endliche Differenzen von den Druckkräften abweichen; welche Modification das zweite Wärmege-
 setz dann erleidet, übersieht man, wenn man sich bei dem-
 selben Träger und denselben Temperaturverhältnissen den-
 selben Kreisproceß das eine Mal umkehrbar, das andere
 Mal nicht umkehrbar denkt. Man stelle sich also etwa bei
 einer geschlossenen calorischen Maschine vor, daß bei un-
 veränderten Temperaturen der Feuerungs- und Abkühlungs-
 flächen die Kolben einmal langsam hin- und zurückwichen,
 dann durch Verminderung des Widerstandes bei der Ex-
 pansion und Vermehrung desselben bei der Compression
 schnell hin- und hergehen. Geschieht die Zuleitung nach
 der Curve ABC (Fig. 6 Taf. IV) die Ableitung gemäß der
 Curve CDA , so wird die Wärmemenge $ABCD$ in Arbeit
 umgesetzt und es ist für den umkehrbaren Kreisproceß
 $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Tritt nun der zweite Vorgang ein, so ist dann
 die Wärmezuleitung bei der Expansion geringer als bei dem
 umkehrbaren Proceß, denn es wird weniger Arbeit als bei
 diesem geleistet, da die Widerstände geringer sind; bei der
 Compression aber muß die Wärmeableitung stärker als vor-
 her seyn, da bei größeren äußeren Druckkräften mehr Ar-
 beit absorbirt wird. Werden also Wärmezuleiter und
 Wärmeableiter mit denselben Temperaturen wie vorhin bei
 dem umkehrbaren Processe gedacht, so stellt $ABCD$ noch
 das Gesetz der Temperaturen dar, die Curve AB_1CD_1 aber,
 welche die dazugehörigen Wärmen darstellt, muß nach
 Obigem bei der Zuleitung tiefer, bei der Ableitung höher,
 also innerhalb der anderen liegen; bezeichnen wir die
 Wärmemengen des zweiten Vorganges mit Q_1 , so ergibt
 ein Vergleich von $\int \frac{dQ_1}{T}$ mit $\int \frac{dQ}{T}$, da die positiven dQ_1
 kleiner sind als die entsprechenden Werthe dQ , die nega-
 tiven aber größer, für $\int \frac{dQ_1}{T}$ d. h. für einen nicht umkehr-
 baren Kreisproceß einen negativen Werth.

XIV. *Versuche über Siedverzüge;* *von G. Krebs.*

Zweiter Aufsatz ¹⁾).

Es ist bekannt, daß Wasser, welches möglichst luftfrei ist, oft sehr starke Siedverzüge erleidet. Luftfreies Wasser erhält man theils durch längeres Kochen in freier Luft, theils durch Kochen und Stehenlassen unter der Luftpumpe, theils dadurch, daß man Wasser in Glasröhren längere Zeit kocht, während des Kochens die (in einer Spitze endigende) Glasröhre zuschmilzt und nach dem Erkalten durch Stöße die noch im Wasser befindlichen Luftblasen in den oberen leeren Raum zu treiben sucht (Wasserhammer).

Ich will nun hier noch eine andere Methode angeben, wie man Wasser, und zwar in sehr hohem Grade luftfrei machen kann. Mischt man nämlich Wasser mit starkem Weingeist, so dringt bekanntlich ein Theil des letzteren in die Poren des ersteren ein, wobei man zahllose kleine Luftblasen aus dem Wasser aufsteigen sieht.

Gießt man demnach in eine größere Kochflasche starken Weingeist und darauf etwa die dreifache Menge Wasser und kocht das Gemenge bis auf eine kleine Quantität ein, so steigt der Siedepunkt beständig und erhebt sich oft bis auf 107° C. Hat man vorher in der Kochflasche Schwefelsäure erhitzt und dann mit destillirtem Wasser ausgespült, so steigt der Siedepunkt wohl bis 109° C. Würde man eine sehr große Kochflasche nehmen und bis auf eine geringe Quantität eindampfen, so könnte man den Siedepunkt vielleicht noch mehr in die Höhe bringen.

Das Kochen des Gemenges von Wasser und Weingeist muß mit Vorsicht geschehen, da die Flüssigkeit oft einige Zeit ganz ruhig bleibt und dann plötzlich derart aufzuschäumen beginnt, daß ein Theil derselben aus der Kochflasche herausgeschleudert wird und die Dämpfe in Brand gerathen.

1) Der erste befindet sich in Bd. 133, S. 673.

Nebenbei bemerke ich noch, daß das Gemenge während des Kochens immer mehr eine grüngelbe Farbe annimmt, welche aber nach dem Erkalten fast völlig wieder verschwindet.

Gießt man solches Wasser in eine 9 bis 12 Mlm. weite 3 bis 4 Decimeter lange Glasröhre, in deren Mitte eine Kugel angeblasen ist und erhitzt im Oelbad, so kocht das Wasser unter heftigem Stofsen, wobei es oft bis an die Zimmerdecke spritzt. Besonders gut gelingt der Versuch, wenn man in der Glasröhre vorher Schwefelsäure erhitzt und dann mit destillirtem Wasser ausgespült hat.

Gießt man auf das Wasser etwas Oel, so ist das explosive Sieden noch viel heftiger. Schon Magnus¹⁾ hat gezeigt, daß Wasser mit Oel übergossen, beträchtliche Siedverzögerungen erleidet; nur erlaube ich mir zu bemerken, daß 110° C. keineswegs die höchste Temperatur ist, bis zu welcher hier der Siedepunkt steigen kann. Erhitzt man selbst gewöhnliches destillirtes, mit einer Oelschicht übergossenes Wasser in einem kleinen Kolben, in dem Schwefelsäure erhitzt worden und den man mit destillirtem Wasser ausgespült hat, im Oelbad, so steigt die Temperatur oft bis über 120° C.; ganz sicher aber, wenn man das Wasser, wie vorhin beschrieben, möglichst luftfrei gemacht hat. Verschließt man den Kolben mit einem Gummistopfen, welcher zwei Löcher hat und steckt durch das eine ein Thermometer, so beginnt allerdings das Sieden oft schon bei 104° C., allmählig aber steigt der Siedepunkt immer mehr, oft über 120° C., das Stofsen wird immer heftiger, so daß häufig ein Theil der Flüssigkeit durch das offene Loch des Stopfens bis an die Zimmerdecke spritzt, oder gar der Stopfen herausfliegt.

Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist ein, bis die Temperatur auf 105 bis 107° C. gestiegen ist, nimmt dann die Flamme weg, wartet bis das Wasser nicht mehr aufwallt und streut nun Sand hinein, so fängt es wieder lebhaft zu kochen an und kocht oft ziemlich lange fort.

Dasselbe thut, wenn auch in viel geringerem Maasse, gewöhnliches destillirtes Wasser, und dieser einfache Ver-

1) Diese Ann. Bd. XXXVIII, S. 481 (1836).

sich eignet sich recht gut dazu, um den Siedverzug, welchen Wasser in Glasgefäßen erleidet, objectiv, ohne das Thermometer berücksichtigen zu müssen, einem größeren Auditorium zu zeigen.¹⁾

Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist in einer mit Schwefelsäure ausgespülten Retorte großentheils ein, verbindet dann den nach obenstehenden Hals der Retorte durch einen dickwandigen Kautschuckschlauch mit einer Luftpumpe, nachdem das Wasser bis 60° erkaltet ist, so kann man Auspumpen so weit man will, ohne daß das Sieden eintritt, während gewöhnliches Wasser, welches einfach bis 60° erhitzt worden ist, bei 5 Zoll Barometerstand kocht.

Einen besonders hohen Siedverzug aber erleidet Wasser, das mit Weingeist vermischt bis auf eine kleine Quantität eingedampft worden, wenn man auf folgende Art verfährt: Eine wohl gereinigte, 6 bis 10 Mllm. weite, 3 Decimeter lange Glasröhre wird am einen Ende zugeschmolzen und etwa 9 bis 12 Centimeter vom geschlossenen Ende an ihr eine Kugel angeblasen. Nun füllt man die Röhre bis etwas über die Kugel mit Schwefelsäure und erhitzt. Nachdem man die Schwefelsäure entfernt und mit destillirtem Wasser mehrmals ausgespült hat, zieht man die Röhre oberhalb der Kugel in eine lange Haarröhre aus, die durch sanftes Erwärmen nach abwärts gebogen wird, so daß das Ganze die Gestalt Fig. 7 Taf. IV annimmt. Das umgebogene Ende läßt man in das siedende Gemenge von Wasser

- 1) Concentrirte Salzlösungen (Glaubersalz) kochen unter noch heftigerem Aufschäumen, wenn man, nachdem das Kochen eben aufgehört hat, Sand in dieselben streut.

Nicht wohl ausführbar, aber höchst interessant ist es, wenn man in Schwefelsäure, welche eben zu kochen aufgehört hat, einen Platindraht wirft. Es erfolgt das heftigste Sieden; oft wird fast die Hälfte der Flüssigkeit aus dem kleinen Kolben, in dem sich die Schwefelsäure befindet, herausgeschleudert; ein dicker Dampf erfüllt das Zimmer; der Platindraht, von dem das Kochen ausgeht, bleibt, von den Gasblasen getragen, einige Zeit unmittelbar unter der Oberfläche schweben und sinkt nur allmählich nieder.

und Weingeist eintauchen, das bereits so weit eingedampft worden, daß der Siedepunkt auf 105 bis 107° C. gestiegen ist. Erhitzt man jetzt die Röhre *A* und die Kugel *B*, wodurch die Luft ausgetrieben wird, und läßt erkalten, so steigt die Flüssigkeit nach und fließt in die Röhre *A*. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation kann man die ganze Röhre (mit Kugel etc.) mit Wasser füllen, nur wird man selbst nach vielfachem Kochen und Wiedererkaltenlassen immer noch eine kleine Luftblase am höchsten Punkt *C* der Röhre bemerken. Es ist mir nie gelungen, die Luftblase ganz zu beseitigen. Nunmehr läßt man das Ende des Haarröhrchens in ausgekochtes Quecksilber tauchen und erhitzt die Röhre *A* und die Kugel *B*, bis das Wasser nur noch die Röhre *A* und die Hälfte der Kugel *B* erfüllt. Bei nachherigem Erkaltenlassen steigt das Quecksilber in die Höhe und man schmilzt nun die Haarröhre dicht unterhalb *C* ab.

Auf diese Art erhält man einen Wasserhammer, der mit höchst luftfreiem Wasser gefüllt ist. Doch aber ist oft noch etwas Luft im Wasser, die man nach dem Erkalten dadurch theilweise in den oberen, leeren Raum treiben kann, daß man wiederholt mit dem Finger gegen die Röhre schlägt. Wenn man keine Luftblase mehr aufsteigen sieht, so kann man die Operation als beendet ansehen.¹⁾

Hängt man den Wasserhammer, an einen Faden gebunden, an einem Gestell auf und läßt das untere Ende in ein Oelbad tauchen, bricht dann, nachdem die Temperatur bis 100° C. gestiegen ist — während welcher Zeit das Wasser gewöhnlich noch nicht ins Sieden gekommen — die Spitze ab, so kann man, trotzdem daß das Wasser nur unter dem gewöhnlichen Luftdruck steht, oft bis 160° und noch darüber erhitzen, ehe das Sieden beginnt. Das Sieden erfolgt dabei mit außerordentlicher Heftigkeit; ein gewaltiger Dampfpuff schleudert den Wasserhammer aus dem Oel heraus und es ist nicht selten, daß das Glas zerspringt. Im Ganzen

1) Vergl. hierüber Donny, *Sur la cohésion des liquides etc.* Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XVI, p. 167. (1846).

aber ist die Explosion nie so heftig, daß sie gefährlich wäre; meist springt nur die Spitze ab, bei einigen auch der Boden und nur selten zerspringt die Kugel und die Röhre.

Erhitzt man einen Wasserhammer im Oelbad ohne die Spitze abzubringen, so explodirt derselbe nur ausnahmsweise, nachdem er 40 bis 60° über den gewöhnlichen Siedepunkt erhitzt worden ist. (Donny giebt als höchste Temperatur bei gewöhnlichem destillirtem Wasser 135° C. an).

Die einzelnen Wasserhämmer sind begreiflicher Weise verschieden. Bei den meisten beginnt das Sieden zwischen 140 und 160° C. (die höchste Temperatur, die ich beobachtet habe, beträgt 176°); es bildet sich eine einzelne Dampfblase, darauf bleibt das Wasser wieder eine Zeit lang ruhig, um dann entweder in jenes explosive Sieden zu gerathen, bei dem der Hammer zerspringt, oder um, wie dies meist geschieht, von Zeit zu Zeit wieder aufzuwallen. Allmählig kommen die Dampfblasen rascher auf einander, und endlich treten sie ununterbrochen auf, ohne daß eine Explosion stattfindet.

Nimmt man nun den Wasserhammer aus dem Oelbad heraus, läßt ihn etwas abkühlen und entfernt auch die Flamme unter dem Oelbad, bricht dann die Spitze ab und läßt den Hammer wieder in das auf etwa 140° gesunkene Oelbad tauchen, so fängt bei schlechteren Wasserhämmern das Sieden bei 150 bis 170° an, d. h. es erfolgt entweder sogleich, oder nachdem erst die eine oder die andere Dampfblase sich entwickelt hat, jenes explosive Sieden.

Hat man aber einen guten Wasserhammer, erhitzt denselben bei geschlossener Spitze, bis bei 180 bis 200° C. das permanente Sieden eintritt — vorausgesetzt, daß er nicht explodire — läßt ihn etwas abkühlen, bricht die Spitze ab und hängt ihn wiederum in das bis 150° C. abgekühlte Oelbad, und erhitzt das letztere, so gelingt es nicht selten, bis fast auf 200° C. zu erhitzen, ohne daß irgend eine Dampfblase sich entwickelt. Das Wasser verdunstet dabei rasch bis auf den letzten Tropfen.

Ich will es nicht unterlassen über zwei Wasserhämmer

genauere Angaben zu machen, welche ein Verdunsten bis auf den letzten Tropfen zuliefen, ohne dafs das Wasser auch nur ein einziges Mal aufgewallt hätte.

Der eine Wasserhammer entwickelte bei geschlossener Spitze seine erste Dampfblase bei 162° ; die zweite folgte bei 171° , die dritte bei $177\frac{1}{2}^{\circ}$ und nun kamen die Dampfblasen in immer kürzeren Zwischenräumen, bis sie endlich bei 184° ununterbrochen aufeinanderfolgten.

Der Wasserhammer wurde nun aus dem Oelbad entfernt, abkühlen gelassen, die Spitze abgebrochen und wieder in das noch 154° C. heifse Oelbad gehängt. Es trat absolut kein Sieden mehr ein — bei 186° C. war alles Wasser im Hammer verdunstet. Selbst kleine Erschütterungen brachten keine Wirkung hervor.

Der zweite etwas gröfsere Hammer entwickelte bei geschlossener Spitze seine erste Dampfblase bei 176° ; die zweite folgte bei $181\frac{1}{2}^{\circ}$, die dritte bei $187\frac{1}{2}^{\circ}$; die vierte bei 189° ; von da an folgten die Blasen rascher und bei 195° kamen sie ununterbrochen.

Nachdem nun der Hammer mit abgebrochener Spitze in das noch 160° heifse Oelbad gehängt worden, verdunstete das Wasser — ohne auch nur eine einzige Dampfblase zu entwickeln — und bei 198° war der Hammer leer.

Es scheint also wirklich, als ob völlig luftfreies Wasser, wie Grove vermuthet ¹⁾, nicht ins Sieden gebracht werden könne.

Will man einen Wasserhammer sicher zum Explodiren bringen, so darf man ihn nicht zu lange bei geschlossener Spitze erhitzen; man erhitzt ihn bis 100° C., bricht die Spitze ab und erhitzt weiter; dann erfolgt das explosive Sieden meist ohne vorhergängige Blasenbildung zwischen 150 bis 170° .

Im »Civilingenieur« ²⁾ macht Prof. Schmitt in Prag die Bemerkung, Prof. Nauck in Riga habe im Winter 1862/63

1) Cosmos 1863 Juni, S. 698 und Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure Bd. VIII, S. 685 (1864).

2) Bd. 11, Lit. und Notizblatt S. 71 (1865).

einen Versuch gemacht, welcher die Möglichkeit einer Explosion durch spontane Dampfbildung nachweise. Es ist dieß der in den größeren Lehrbüchern der Physik angeführte Versuch, welcher zeigen soll, daß wenn zwei mit Dampf erfüllte Räume mit einander in Verbindung stehen, die Spannkraft der Dämpfe in beiden einander und zwar derjenigen gleich sey, welche der Temperatur in dem kälteren Raume entspreche. Der betreffende Apparat ist in Fig. 8 Taf. IV abgebildet. In der Kochflasche *A* befindet sich Wasser; dieses wird so lange gekocht, bis der Dampf am Ende der Röhre *R* herauskommt und man annehmen kann, daß in dem ganzen Apparat keine Luft mehr enthalten sey. Die etwa 3' lange Röhre *R* läßt man nun in ein Gefäß mit ausgekochtem Quecksilber tauchen und gießt in die Schale *G*, in welcher die Kochflasche *B* steht, kaltes Wasser. Sogleich erfolgt eine heftige Dampfentwicklung und Hr. Nauck warnt nun davor, die Kochflasche *A* weiter zu erhitzen, weil sonst leicht eine Explosion entstehen könne. Hr. Schmitt hat eine volle Stunde später die Kochflasche *B* wieder in kaltes Wasser gestellt und wenige Augenblicke darauf erfolgte eine heftige Dampfentwicklung, ohne indessen den Apparat zu zertrümmern.

In Bezug hierauf nun ist zu bemerken, daß allerdings wohl eine Explosion erfolgen kann; es kommt aber sehr darauf an, wie man den Versuch anstellt.

Kocht man das Wasser in *A* so lange, bis der Dampf aus dem Ende der Röhre *R* herauskommt, stellt dann das Quecksilbergefaß *C* unter, läßt *B* in eine mit Eiswasser gefüllte Schale tauchen, so kann man *A* ruhig weiter erhitzen, ohne daß die Gefahr einer Explosion besonders dringend wäre.

Will man aber eine Explosion mit Sicherheit hervorrufen, so muß man folgendermaßen verfahren: Man kocht destillirtes Wasser in der Kochflasche *A*, bis der Dampf aus dem Ende der Röhre *R* strömt, stellt dann das Quecksilbergefaß *C* unter und entfernt die Lampe unter *A*. Das Quecksilber wird jetzt in der Röhre *R* in die Höhe steigen, während das Wasser in *A* noch öfter aufwallt. Wartet

man nun bis das Wasser in *A* schon einige Minuten zu kochen aufgehört (und das Quecksilber in *R* über 20 Zoll gestiegen ist) und gießt nunmehr Eiswasser in die Schale *G*, in der die Kochflasche *B* steht, so erfolgt ein gewaltiger Dampfpuß; wie wenn Schießpulver entzündet worden wäre, so schießt der Dampf aus *A* in *B* und zertrümmert das letztere Gefäß. *A* bleibt unversehrt. Nachhelfen könnte man allerdings noch dadurch, daß man gleichzeitig die Lampe wieder unter *A* stellt; aber nöthig ist es nicht, denn der Versuch ist hinreichend sicher. Dabei ist die Explosion nicht so heftig, daß der Experimentator irgend welche Gefahr für sich zu fürchten hätte.

Bei diesem Versuche ist es wesentlich — abgesehen davon, daß die Gummistopfen und die Glasröhren gut schließen — daß man warte, bis das Wasser in *A* völlig ruhig geworden ist. *B* hat sich unterdessen allmählig abgekühlt; es ist ein ziemlich leerer Raum entstanden, während in *A* das Wasser noch ziemlich viel heißer ist, als es bei diesem geringen Druck zu seyn brauchte, um zu siedern. Es ist also ein beträchtlicher Siedverzug entstanden, und wird nun der Druck noch weiter plötzlich dadurch verringert, daß man *B* mit Eiswasser umgiebt, so beginnt nach wenigen Augenblicken jenes explosive Sieden, wodurch fast ausnahmslos das Gefäß *B* zertrümmert wird.

XV. *Ein Vibrations-Chronoskop und Versuche mit demselben; von J. Müller.*

Der höchst interessante Aufsatz von Beetz auf S. 126 des 135. Bandes dieser Annalen veranlaßt mich zu der Bemerkung, daß ich in dem demnächst erscheinenden zweiten Bande der 7. Auflage meines Lehrbuchs der Physik gleichfalls ein *Vibrations-Chronoskop* beschrieben habe, bei wel-

chem derselbe Grundgedanke in ganz anderer Form zur Ausführung gebracht wurde. Bei meinem Chronoskop kommt der Inductionsfunken statt des Entladungsschlages der Leydener Flasche in Anwendung. Auch ich habe den *freien Fall* zur Prüfung der Brauchbarkeit des Principis gewählt. Ich fand als Fallzeit für 1 Meter Fallhöhe 0,4507 Secunden, während man 0,4517" hätte erwarten sollen, also eine Differenz von 0,001", welche nicht über die Fehlergränze der schönen Beetz'schen Versuche hinausgeht.

Um die Brauchbarkeit des Vibrations-Chronoskops weiter zu prüfen, habe ich dasselbe neuerdings benutzt um die Zeit zu bestimmen, welche vergeht *zwischen der Entstehung eines Lichtblitzes und einer in Folge der Wahrnehmung desselben mit der Hand ausgeübten Bewegung*.

Fig. 9 Taf. IV erläutert das Arrangement des Versuchs *T* ist die mit berufstem Papier überzogene Trommel (siehe die 7. Aufl. meines Lehrbuchs der Physik, II. Bd. S. 519), *S* die mit einer metallenen Schreibspitze versehene Stimmgabel. Von dem einen Pol der Inductionsspirale *i* ist ein Leitungsdraht zur Stimmgabel, von dem andern Pole ist ein solcher (mit einer Unterbrechungsstelle bei *a*) nach dem Zapfenlager der Umdrehungsaxe von *T* geführt. In gleicher Weise ist auch die Inductionsspirale *i'* eines zweiten Inductionsapparates mit der Stimmgabel und der Axe der Trommel *T* in Verbindung gesetzt.

Die Hauptspirale *h* des Inductors auf der linken Seite (ein kleinerer Apparat von Stöhrer) befindet sich im Schließungsbogen einer Säule von 6 größeren Stöhrer'schen Zinkkohlenbechern; die Unterbrechung des Stromes in *h* geschieht dadurch, daß der Draht *d* aus dem Quecksilbernäpfchen *q* herausgezogen wird.

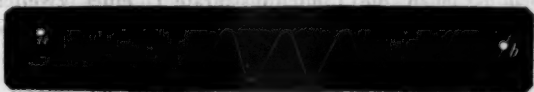
Die Hauptspirale *h'* des zweiten Inductors (ein Rühmkorff'scher Apparat von mittlerer Größe) befindet sich im Schließungsbogen einer Säule von drei großen Rühmkorff'schen Zink-Kohlenelementen. Die Unterbrechung

des Stromes in h' geschieht dadurch, daß der Draht d' aus dem Quecksilbernäpfchen q' herausgezogen wird.

Der Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt: nachdem die Stimmgabel durch Anstreichen mit dem Fiedelbogen in Vibration gebracht war, wurde eine Umdrehung der Trommel T ausgeführt, wobei dann die Stimmgabel ihre Schwingungcurve auf dem beruhten Papier aufschrieb. Als bald nach dem Beginn der Drehung von T wurde durch eine Person A der Draht d aus q herausgezogen und dadurch ein Punkt a auf der Schwingungcurve markirt. In dem Momente, in welchem eine zweite Person B den Unterbrechungsfunkeln in q wahrnahm, zog dieselbe den Draht d' aus dem Quecksilbernäpfchen q' heraus, wodurch ein zweiter Punkt b auf der Schwingungcurve der Stimmgabel markirt wurde; man konnte also jetzt leicht zählen, wie viel Schwingungen der Stimmgabel zwischen den beiden Marken a und b entsprechenden Momenten ausgeführt wurden.

Derselbe Versuch wurde dann in gleicher Weise 14 mal nach einander wiederholt.

Die beistehenden Figuren sind die genauen Copien der Schwingungcurve mit den beiden Marken, wie sie bei dem ersten Versuch erhalten wurden. Beim ersten Versuch la-



gen 7,9, beim zweiten liegen 9,6 Stimmgabelschwingungen zwischen den beiden Marken.

Für die Anzahl der Stimmgabelschwingungen, welche zwischen den beiden Marken liegen, ergaben die 14 Versuche folgende Werthe:

7,9	9,5
9,6	9,3
8,7	9,1
9,5	9,6
10,2	8,9
9,0	9,0
9,7	10,0

Mittel 9,23 Mittel 9,34.

Als Mittel aus allen 14 Versuchen also 9,285. Da nun aber die zu dieser Versuchsreihe verwendete Stimmgabel 64 Schwingungen in der Sekunde macht, so ist der zwischen zwei Marken liegende Zeitraum im Mittel aus dem nachstehenden $\frac{9,285}{64} = 0,145$ Sekunden.

Die Abweichung der beiden extremsten Resultate von einander beträgt 0,036 Sekunden.

Hankel hatte für diese von einem Individuum zum andern, variable GröÙe den Mittelwerth 0,2057 gefunden (diese Ann. Bd. CXXXII, S. 156). Bei meinen Versuchen wurde das Herausziehen des Drahtes *d'* aus dem Quecksilbernäpfchen *q'* durch einen jungen Mann von 25 Jahren besorgt, welcher im Beobachten und Experimentiren ziemliche Uebung hat. Die Ausführung einer zweiten Versuchsreihe mit Vertauschung der Person *B* behalte ich mir vor.

Freiburg am 29. December 1868.

XVI. Neue Form des Versuchs über die Fernwirkung einzelner Magnetpole; **von J. Müller.**

Um das Gesetz zu beweisen, dafs die Wirkung eines einzelnen Magnetpols im umgekehrten Verhältnifs des Quadrats der Entfernung abnimmt, mufs man bekanntlich mit Mag-

netstäben experimentiren, welche so lang sind, daß die Wirkung des einen Poles *B* auf einen in der Nähe des andern Poles *A* befindlichen Punkt verschwindend klein ist. Um die Kraft zu ermitteln, mit welcher dann der Pol *A* auf einen in seiner Nähe befindlichen Magnet einwirkt, wandte Coulomb entweder die Drehwaage an oder er liefs eine kleine Magnetnadel unter dem Einflufs des Poles *A* oscilliren.

Viel einfacher scheint es aber die Kraft, mit welcher der Pol *A* in die Ferne wirkt, dadurch zu ermitteln, daß man misst, um wie viel Grade derselbe eine kleine Magnetnadel aus dem magnetischen Meridian ablenkt, wozu sich sehr gut die Weber'sche Ablenkungsvorrichtung Fig. 10 Taf. IV eignet, wenn der getheilte Stab nicht 1 Meter lang ist, wie es die Figur zeigt, sondern wenn er die doppelte Länge hat.

Hat man die kleine Bussole *NS* in der Mitte des 2 Meter langen Maafsstabes aufgestellt, dessen Längsrichtung rechtwinklig auf dem magnetischen Meridian steht, so wird jeder auf diesen Maafsstab aufgelegte Magnet die Nadel der Bussole aus ihrer Gleichgewichtslage ablenken; statt des kleinen Ablenkungsstäbchens *ns*, wie es die Figur zeigt, wende man aber nun einen 1 Meter langen, ungefähr $1\frac{1}{2}$ Millimeter dicken, normal magnetisirten Stahldraht an, dessen Längsrichtung mit der Längsrichtung des Maafsstabes zusammenfällt, so wird der abgewendete Pol dieses Stahldrahtes so weit von der Magnetnadel *NS* entfernt seyn, daß man seine Wirkung als verschwindend gegen die des genäherten Poles betrachten kann.

Ich stellte nun den Versuch in der Weise an, daß der Reihe nach der eine Pol des Stahldrahtes in solche Entfernungen *r* von der Nadel gebracht wurde, daß die Ablenkung *v* gerade 1° , 2° , 4° , 8° und 9° betrug.

Die folgende Tabelle giebt die bei einer solchen Versuchsreihe gefundenen zusammengehörigen Werthe von *v* und *r* an.

r	Decimeter	rr^2
1 ^o	4,21	17,72
2	3,12	19,46
4	2,21	17,53
8	1,54	18,90
9	1,45	18,90.

Da das Product rr^2 , wie es in der letzten Columnne dieser Tabelle angegeben ist, in der That stets sehr nahe den gleichen Werth hat, so ist der Satz, daß die Wirkung eines Magnetspols im umgekehrten Verhältniß des Quadrats der Entfernung abnimmt, durch diese Versuchsreihe bestätigt.

XVII. Ueber das Verhalten des Disthens im Stauroskop und über die dabei zu beobachtenden nicht drehbaren Kreuze; von Fr. v. Kobell.

(Aus den Berichten der Münchener Akad. vom Hrn. Verf. übersandt.)

Ich habe an gewissen Disthenkrystallen im Stauroskop eine sehr seltsame Erscheinung beobachtet, nämlich die eines schief stehenden, beim Drehen des Krystalls unbeweglich in der ursprünglichen Richtung bleibenden und nur seine Farbe und die der Ringe verändernden Kreuzes. Diese Krystalle sind Zwillinge und sind solche bis jetzt ausführlich nur von Senarmont (s. *Decloizeaux Manuel de Minéralogie* p. 187) optisch untersucht; ein ähnliches Fixirtseyn des Hauptschnittes beim Drehen des Krystalls ist aber nicht beobachtet worden. Da mit dem Stauroskop die Erscheinung deutlich erkannt wird, so habe ich das Verhalten einer ansehnlichen Menge von Disthenkrystallen mit diesem Instrument untersucht. Das Fixirtseyn des Kreuzes ist um so seltsamer als es nur bei einzelnen Krystallen vorkommt, bei andern von ganz gleicher Zusammensetzung aber nicht.

Um Aufschluß zu erhalten, habe ich aus einfachen Krystallen und entsprechenden Spaltungsstücken künstliche Zwillinge zusammengesetzt und die bekannten Gesetze dabei angewendet.

Diese Gesetze sind folgende:

1) Drehungsaxe normal auf die vollkommnere Spaltungsfläche m , an den t Flächen mit einem ein- und ausspringenden Winkel von $147^{\circ} 30'$. Legt man einen Zwilling nach diesem Gesetz mit der m Fläche auf den Krystallträger des Stauroskops und stellt ihn nach der Prismenaxe vertical ein (d. h. die Kante $\frac{m}{t}$ parallel mit verticalen Seiten des Quadrates), so ist die Erscheinung des schiefen beim Drehen des Krystalls sich drehenden Kreuzes ganz wie bei einem einfachen Krystall, weil die in Betracht kommenden Hauptschnitte der beiden Krystalle gleich liegen und sich nicht kreuzen. Ein solcher Zwilling unterscheidet sich durch dieses optische Verhalten leicht von den folgenden, und von einem einfachen Krystall durch den einspringenden Winkel an den t Flächen.

2) Die Individuen sind um die Kante $\frac{m}{t}$ gegeneinander um 180° gedreht. Hier entsteht an den t Flächen kein einspringender Winkel und das Prisma gleicht dem eines einfachen Krystalls. Im Stauroskop ist aber die Zwillingbildung leicht zu erkennen, weil solche Krystalle, wie bei 1) nach der Prismenaxe eingestellt, entweder ein mehr oder minder normal stehendes oder auch schief stehendes Kreuz zeigen, die Erscheinung und Kreuzlage aber dieselbe bleibt, wenn der Zwilling um $\frac{m}{t}$ um 180° umgedreht wird, während ein einfacher Krystall, welcher das Kreuz nach links gewendet zeigte, bei solchem Umlegen dasselbe nach rechts gewendet zeigt und umgekehrt, auch ein normalstehendes Kreuz für besagte Lage des Krystalls nicht vorkommt.

3) Die Individuen sind um die Kante $\frac{p}{m}$ um 180° gedreht. Hier entsteht an den t Flächen ein einspringender

Winkel wie bei 1), optisch aber ist das Verhalten des Krystalls ganz ähnlich dem wie bei 2). Ein viertes Gesetz hat Kennigott beobachtet; die Prismen kreuzen sich unter 60° und sind dadurch von den vorhergehenden leicht zu unterscheiden. Combinationen nach diesem Gesetz zeigten bei einigen Versuchen drehbare Kreuze.

Die Zwillinge nach den Gesetzen 2) und 3) zeigen, wie gesagt, oft ein normalstehendes oder nahezu normalstehendes Kreuz, welches blaß gefärbt oder auch farblos ist. Zuweilen ist es vollkommen normal und sind die Segmente der farbigen Ringe zwischen den Kreuzarmen ganz symmetrisch stehend; öfters aber ist das nicht der Fall und sind dann die Ringsegmente im ersten und dritten Quadranten mehr oder weniger verschieden von denen im zweiten und vierten Quadranten. Beim Drehen des Krystalls dreht sich das Kreuz, die Farben complementar ändernd und wird bei 45° , aber auch mit differirenden Winkeln bei 40° und 50° , 30° und 60° , wieder normal stehend¹⁾. Andere Krystalle dieser Zwillingbildungen nach 2) und 3) zeigen ein schief stehendes beim Drehen des Krystalls sich drehendes Kreuz, von den einfachen Krystallen leicht zu unterscheiden, wie beim Gesetze 2) angegeben. Weit seltener zeigen Krystalle dieser Zusammensetzung 2) und 3) ein schief stehendes, beim Drehen des Krystalls die Lage *nicht wechselndes*, sondern nur die Farbe und die Ringsegmente veränderndes Kreuz, und zwar ist dieses bei einigen *nach links* constant gewendet, bei andern *nach rechts*. Dieser Unterschied hängt davon ab, ob von den beiden verwachsenen Individuen das linke gegen das rechte oder das vordere gegen das hintere um $\frac{m}{t}$ oder $\frac{p}{m}$ um 180° gedreht ist oder umgekehrt. Wird in Fig. 12 Taf. IV das linksstehende Individuum 1 um $\frac{m}{t}$ um 180° gegen das rechtsstehende 2 ge-

1) Es ist mir nur ein Krystall dieser Art vorgekommen, wo das blau erscheinende Kreuz beim Drehen des Krystalls sich nicht merklich drehte, bei 45° aber die complementäre gelbe Farbe annahm.

dreht, so zeigen die t Flächen *unten* einen einspringenden Winkel Fig. 13, wird das rechtsstehende Individuum 2 so gegen 1 gedreht, so ist der einspringende Winkel an den t Flächen *oben* Fig. 14 Taf. IV. Wenn die Drehung um $\frac{p}{m}$ stattfindet, so stehen die t Flächen von 1 gegen die von 2 verkehrt wie $1t$; wird das Individuum 2 so gedreht, so stehen seine t Flächen gegen die von 1 wie t_1 . Man kann viele einfache Krystalle oder Spaltungsblätter nach den Gesetzen 2) und 3) combiniren, ohne daß man beim Drehen des Krystalls ein *fixes* schief stehendes Kreuz erhält; wenn man aber die dazu geeigneten Platten getroffen, so kann man durch Wechseln derselben, wie eben gesagt, willkürlich einen Zwilling, welcher das schiefe Kreuz *linkstehend fix* zeigt, in einen umwandeln, welcher es *rechtsstehend fix* zeigt und umgekehrt. Es giebt dabei immer die *unten* auf dem Träger liegende Platte die Kreuzrichtung an, während sie die *obere fixirt*; wenn also die untenliegende Platte für sich allein das Kreuz links stellt, so bleibt es nach dem Auflegen der oberen (nach den Gesetzen 2) und 3)) *links fixirt*: zeigt jene für sich das Kreuz rechts stehend, so wird es durch die obere Platte *rechts fixirt*. Wenn man ein solches System um 180° um $\frac{m}{t}$ umlegt, so ändert sich dadurch in der Kreuzlage nichts, indem jetzt die Platte zum Zeiger wird, welche vorher oben lag und fixirte und umgekehrt. Diesem entsprechend habe ich durch Spalten eines nach dem 3) Gesetz gebildeten Zwillings, welcher das Kreuz *rechts fixirt* zeigte, Platten erhalten, welche durch Wechseln der oberen gegen die untere einen Zwilling gaben, welcher nun das Kreuz *links fixirt* zeigte.

Ich will solche Krystalle *speciell* dadurch bezeichnen und unterscheiden, daß ich sie *rechts zeigende* und *links zeigende* nenne.

Krystalle, über drei Centimeter dick, zeigten die angegebene Erscheinung nicht und verhielten sich wie einfache Krystalle oder Zwillinge nach 1); die meisten, welche fixe

Kreuze zeigten, waren $1\frac{1}{2}$ oder 1 Centimeter dick oder dünner.

Wenn man einen *rechtszeigenden* Krystall, gleichviel in welcher Richtung mit *m* auf den Träger legt und man dreht den Zerleger, ohne den Krystall zu drehen, so zeigt er bei 45° Drehung nach rechts das Bild Fig. 15 Taf. IV mit dunklem, meist graulichem Kreuz, bei 45° Drehung nach links das Bild Fig. 16 Taf. IV mit hellem Kreuz; letzteres ist zuweilen blafs farbig und dann in ersterem die Complementarfarbe angedeutet. Bei einem *linkszeigenden* Krystall ist das umgekehrt, er giebt beim Rechtsdrehen des Zerlegers das Bild mit dem hellen, beim Linksdrehen das mit dem dunklen Kreuz. Bei einigen sind die Winkel, welche dasselbe Bild geben, nach links und rechts nicht gleich. — Die meisten fixen Kreuze scheinen unter 30° gegen den Hauptschnitt des Zerlegers gedreht.

Wenn ein rechtszeigender Krystall auf einen linkszeigenden, beide nahezu gleichdick, gelegt wird, so entsteht öfters ein normal stehendes Kreuz, welches beim Drehen des Krystalls die Stellung nicht merklich verändert aber die Ringfarben im 1. und 3. Quadranten gegen die des 2. und 4. Quadranten; manchmal entsteht aber ein normal stehendes drehbares oder auch ein schief stehendes Kreuz, welches dann nicht fix ist und beim Drehen des Krystalls sich dreht.

Wenn gleichzeitige Krystalle aufeinander gelegt werden, so steht das Kreuz zuweilen normal und ist drehbar; zuweilen steht es schief, wie es jeder der combinirten Krystalle einzeln zeigt; es ist aber dann bei einigen fix, bei andern dagegen mit dem Krystall sich drehend.

Man erkennt aus diesen mannigfaltigen Erscheinungen, dafs die Dicke der combinirten oder zum Zwillinge verbundenen Platten von wesentlichem Einflufs ist und es müssen die Unterschiede sehr fein seyn, welche ein normales oder ein schiefes drehbares oder auch ein schiefes fixes Kreuz bedingen.

Ich combinirte mit einem linkszeigenden Zwilling ein achtmal dünneres Blättchen eines einfachen Krystalls; lag

es unter dem Zwilling (seine Kreuz-Stellung gleich oder auch entgegengesetzt der des Zwillings) so änderte sich die Erscheinung in ein normal stehendes Kreuz; lag es auf dem Zwilling, so zeigte sich zwar das Kreuz linksstehend aber nicht fix, sondern beim Drehen des Krystalls sich drehend. Ein anderer einfacher Krystall von $\frac{1}{2}$ Dicke des vorigen linkszeigenden gab in gleicher Weise combinirt das Kreuz links, aber mit dem Krystall drehbar, und ähnlich verhielt sich ein combinirter einfacher Krystall von nahezu derselben Dicke wie der linkszeigende Zwilling.

Ich beobachtete auch, dafs, wenn zwei Platten 1 und 2 ein fixes schiefes Kreuz gaben und andere 3 und 4 ebenfalls ein solches, die Erscheinung verschwand und ein drehbares Kreuz erhalten wurde, wenn die Platte 3 oder 4 mit 1 oder 2 combinirt wurde.

Wenn man in einen solchen Zwilling die Lage der Kreuze, welche den Schwingungen der beiden Strahlen *O* und *E* in den Hauptschnitten entsprechen, für jedes einzelne der verbundenen Individuen betrachtet, so stehen sie bei der angegebenen Einstellung nach der Prismenaxe, symmetrisch gegen den Hauptschnitt des Zerlegers, mit einem Winkel von 30° nach links und rechts geneigt.¹⁾ Wenn der Krystall um 30° gedreht wird, so ist diese Symmetrie wieder hergestellt und ebenso hat bei einem weiteren Drehen um 60° (vgl. Fig. 17 Taf. IV) das eine der Kreuze wie-

- 1) Wenn an einem Disthenprisma, welches nach der Prismenaxe auf dem Träger eingestellt ist, die Endfläche *p* oben gegen den Beobachter geneigt ist und die scharfe Prismenkante *t* rechts liegt, so steht, durch *m* gesehen, das Kreuz *rechts* und ist die Drehung *nach links* 30° bis zum Erscheinen des normalen schwarzen Kreuzes. Wenn die scharfe Kante *t* rechts liegt aber das Kreuz *links* stehend erscheint und die Drehung zum schwarzen Kreuz *nach rechts* 30° , dann ist die Endfläche vom Beobachter abgewendet. Hiernach kann man an jedem einfachen Disthenkrystall sich über die Lage von *p* orientiren, wenn auch diese Fläche, wie es beim Disthen häufig der Fall, nicht am Prisma sichtbar ist. Ähnlich kann es bei allen Prismen klinorhomboidischer Species geschehen, wenn einmal die Lage des Kreuzes mit Rücksicht auf die Endfläche am Prisma durch das Stauroskop festgestellt ist.

der die ursprüngliche Richtung; wenn aber die Drehwinkel zwischen diese Winkel fallen, dann steht keins der Kreuze in der ursprünglichen Richtung. Und doch bleibt das Kreuz an einem links- oder rechtszeigenden Krystall, wie ich sie genannt habe, unbeweglich an seiner Stelle. Es giebt übrigens auch ähnliche Krystalle, bei denen das Kreuz beim Drehen etwas vorrückt, aber dann stehen bleibt und mit keinem Drehen in die normale Stellung gebracht werden kann, d. i. in die Stellung wo ein Kreuzarm *horizontal* steht.

Dieselben Verhältnisse, wie die hier von Disthen beschriebenen, zeigen dünne *Gypstafeln*, wenn sie auf die klinodiagonale Spaltungsfläche gelegt und nach der orthodiagonalen Fläche *ab* vertikal auf den Träger des Stauroskopes eingestellt und gegen einander um die Hauptaxe um 180° umgelegt werden. S. Fig. 18 und 19 Taf. IV. Man kann mit solchen Spaltungstafeln leichter Versuche anstellen als mit dergleichen von Disthen, weil die Spaltung sehr vollkommen geschieht und sehr ebene Flächen erhalten werden können. Die Compositionen aber, welche *fixe* Kreuze geben, sind ebenso selten zu erhalten als beim Disthen, zeigen aber dann die Erscheinung sehr vollkommen.

Die Kreuzlage ist für einen einfachen nach *ab* eingestellten Krystall Fig. 18 Taf. IV ersichtlich, die Drehwinkel zum normalen Kreuz sind 40° und 50° . Wie die Kreuze im Zwilling Fig. 19 stehen, zeigt Fig. 20 Taf. IV. Sie bilden solche Winkel, daß sie erst beim Drehen um 40° und wieder auch um 80° an dieselbe Stelle kommen.

Bei einer solchen Zwillingscomposition von Gyps mit fixem schwarzem Kreuz zeigten sich die Farbenringe beim Drehen des Krystalls immer gleich in den vier Quadranten und das Kreuz blieb schwarz; bei einem anderen war das Kreuz violett und wurde beim Drehen des Krystalls nach links oder rechts um 40° und 50° schwarz, ohne dabei seine Stelle oder Lage zu verändern.

Zwei den vorigen ganz ähnliche Platten, ebenso combinirt, gaben ein drehbares Kreuz und dabei einen auffallen-

den Unterschied der Ringfarben im 1. und 3. Quadranten gegen die im 2. und 4. Quadranten, jene mit lebhaftem Grün und Roth, diese fast nur dunkelblau und weiß. Beim Drehen der Krystalle mit fixem Kreuz bemerkt man zuweilen, daß die Kreuzarme am Centrum sich etwas theilen und farbige Punkte dabei erscheinen, die Ringe sich auch gebrochen übereinander schieben; bei andern bleibt aber das Kreuz im Centrum ungetheilt und bei beiden in seiner Stellung im Ganzen unverändert.

Auch bei den componirten Gypszwillingen mit fixem Kreuz wurde dieses durch ein dünnes Blättchen *a*, welches auf oder unter dem Zwilling gelegt wurde und gleichviel ob es die Lage der oberen oder unteren Platte des Zwilling hatte, in ein beim Drehen des Krystalles drehbares Kreuz verwandelt. Wurde noch ein solches Blättchen *b* in der Art aufgelegt, daß nun zwei Zwillinge auf einander lagen, so entstand ein normal stehendes blasses Kreuz, welches auch *a* und *b* ohne den eingeschalteten Zwilling mit fixem Kreuz, für sich gaben. Aehnlich wird ein solcher Zwilling mit normalstehendem Kreuz durch Auflegen eines Blättchens in einen mit schief stehendem drehbarem Kreuz verändert.

Wie es kommt, daß die Hauptschnitte in beiden, den Zwilling mit fixem Kreuz bildenden Krystallen, beim Drehen dieser nicht mitgedreht werden, bleibt vorläufig ein Räthsel; die angeführten Beobachtungen zeigen aber von krystallographischer Seite, unter welchen Verhältnissen das links- oder rechts-Stehen eines solchen Kreuzes abhängig ist und unter welchen das Fixirtsein aufgehoben wird.

Die Zwillinge mit drehbarem Kreuz bieten in dieser Hinsicht keine ungewöhnliche Erscheinung (das Verhältniß der Drehwinkel, verglichen mit einem einfachen Krystall, angenommen), und das normalstehende Kreuz, welches die Zwillinge (bei 0° am Kreisbogen) zeigen, ist das Bild, welches mit Rücksicht der symmetrischen Lage ihrer Hauptschnitte gegen den Zerleger am ehesten erwartet werden kann.

Diejenigen Disthenkrystalle, welche fixe, vollkommen unbewegliche Kreuze zeigen, sind sehr selten; ich fand unter etwa 600 Individuen, welche ich untersuchte, nur 6 rechtszeigende und ebensoviel linkszeigende, dagegen von jenen noch 14 und von diesen 6, welche eine kleine Bewegung des Kreuzes zeigten, ohne daß diese beim Drehen des Krystalls weiter fortging oder das normalstehende Kreuz zu erhalten gewesen wäre. Diese Zwillinge gehörten ziemlich zur Hälfte dem 2. und 3. Gesetze an. Von den das Kreuz normal oder fast normal oder das schiefe Kreuz drehbar zeigenden Zwillingen nach diesen Gesetzen habe ich unter den untersuchten 34 Stück gefunden. — Sämmtliche untersuchte Krystalle sind vom St. Gotthard.

Faßt man die Hauptresultate vorstehender Untersuchung zusammen, so sind sie:

1) Die Zwillingkrystalle des Disthen sind mit Rücksicht auf die Beschaffenheit des Prismas durch das Stauroskop leicht zu bestimmen.

2) Manche dieser nach dem 2. und 3. Gesetz gebildeten Zwillinge zeigen das schief stehende Kreuz beim Drehen des Krystalls auf der vollkommeneren Spaltungsfläche *unbeweglich* nach rechts oder auch nach links gewendet; ihre *optischen Hauptschnitte drehen sich also nicht mit dem Krystall, wenn dieser gedreht wird.*

3) Dieses Rechts und Links des fixen Kreuzes ist abhängig von der Drehung der linken Zwillingshälfte gegen die rechte oder umgekehrt (analog wie bei den Carlsbader Feldspathzwillingen).

4) Ein dünnes zugefügtes Spaltungsblättchen kann die fixen Kreuze in bewegliche verwandeln, daher sehr kleine Differenzen der Dicke der combinirten Individuen auf die Erscheinung Einfluß haben.

5) Es können Gypswillinge zusammengesetzt werden, welche fixe Kreuze und ebenso andere Erscheinungen zeigen, wie sie an Disthenzwillingen vorkommen.

6) Die Disthenkrystalle mit fixem Kreuz sind sehr selten und für künstliche Zwillinge mit fixem Kreuz finden sich

beim Disthen wie beim Gyps nicht leicht die geeigneten Platten.

**XVIII. Ueber die Erwärmung einer Scheibe durch rasche Rotation im Vacuum;
von B. Stewart und P. G. Tait.**

Bezüglich der von Hrn. O. E. Meyer im Octoberheft dieser Annalen gegebenen Kritik unserer Versuche haben wir Folgendes zu bemerken: Unsere Angabe des Betrags der Abweichungen der Rotationsaxe von der genau rechtwinkligen Stellung zur Scheibe war nicht eine bloße Annahme, sondern auf directe Messungen gegründet. Diese Abweichung wurde gemessen, erst bei einer so langsamen Drehung der Scheibe, daß von einer Verbiegung keine Rede seyn konnte und später, selbst bei dem Maximum der Rotationsgeschwindigkeit nicht merklich größer gefunden. Die Länge der Axe in unserem Apparate beträgt 4,5 Zoll (mehr als ³/₂ des Halbmessers der Scheibe); sie geht in Lagern, welche so genau passen als dieß mit Rücksicht auf ungehinderte Rotation nur irgend zulässig ist, und das durch das Schlottern der Axe hervorgebrachte Ausweichen des Scheibenrandes kann den Werth von $\frac{1}{1000}$ Zoll bei weitem nicht erreichen.

Hr. Meyer macht die mit den gangbaren Principien der Dynamik unvereinbare Annahme, daß eine Verschiebung der augenblicklichen Rotationsaxe der Scheibe nothwendiger Weise ein Verlust an lebendiger Kraft implicire, und berechnet diesen vermeintlichen Verlust in einer höchst eigenthümlichen Weise. Die durch die Stöße der Axe gegen ihre Lage verloren gehende lebendige Kraft soll dazu verwandt werden, die Scheibe zu erwärmen. (»Alle übrige lebendige Kraft geht für die Rotation verloren und wird zur Erwärmung der Scheibe verwandt.«) Was das bedeu-

ten soll, mäszen wir uns nicht an zu verstehen. Dem Wort-sinn nach genommen, wäre es ein Widerspruch mit den Grundprincipien der Thermodynamik. Wenn Hr. Meyer etwa sagen will (was er indessen nicht ausspricht), dafs das Schlottern der Axe in ihren Lagern Schwingungen in der Scheibe hervorbringen könne, welche an der Viscosität des Metalles sich aufreibend, schliesslich als Wärme zu Tage kommen müssen, so wiederholt er damit nur von den vielen uns gemachten Einwürfen gerade den, welchem wir von Anfang an unsere besondere Aufmerksamkeit zugewandt haben und dem unsere seitherigen Versuche und Rechnungen schon wenigstens theilweise begegnen. [Wir halten es hier für angemessen zu erwähnen, dafs schon vor fast zwei Jahren Professor Helmholtz die Güte hatte, uns *seine* Einwürfe im *Einzelnen* darzulegen; wir verdanken demselben einige werthvolle Vorschläge, aus welchen wir seither versucht haben Nutzen zu ziehen und die wir geeigneten Ortes anerkennen werden, sobald wir in der Lage sind, seine Einwürfe vollständig zu beantworten. Es wird diefs hoffentlich bald der Fall seyn; die erforderlichen neuen Apparate sind bereits in Construction begriffen.]

Bezüglich einiger anderen Punkte in Hrn. Meyer's Kritik hätten wir Mancherlei zu sagen; es würde uns indess von unserem Gegenstande zu weit abführen, wenn wir auf alle Details eingehen wollten. Nur das möchten wir noch bemerken, dafs uns die Art, wie Hr. Meyer den absoluten Werth der Strahlung berechnet, nicht einleuchten will. Die Bestimmung der Strahlung im absoluten Maafse ist eine Untersuchung von grofser Wichtigkeit, und es freut uns zu hören, dafs Prof. Neumann dieselbe in Angriff genommen hat. Sir W. Thomson ist, wie wir Grund haben zu glauben, in derselben Richtung thätig. Die Frage ist also, wie wir sehen, in guten Händen und wird daher wohl bald eine befriedigende Lösung finden.

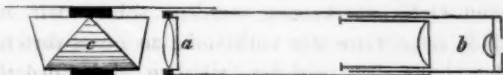
Richmond, im Januar 1869.

XIX. Beschreibung eines Hand-Spectroteleskops; von William Huggins.

(Aus d. *Proceed. of the Roy. Society*. No. 98, 1868, vom Hrn. Verf. übersandt.)

Das in diesem Aufsatz beschriebene Instrument wurde im Sommer 1866 construiert, um die Spectra von Meteoriten und deren Schweife zu beobachten. Da dasselbe, als *Hand-Spectroskop*, besonders geeignet ist, die Spectra des bei totalen Sonnenfinsternissen rings um die Sonne sichtbaren Lichtes zu untersuchen, so veranlaßt mich dieses, die Beschreibung desselben der K. Gesellschaft vorzulegen.

Das Instrument besteht wesentlich aus einem gerad-durchsichtigen Prisma (*direct-vision prism*) welches vor einem kleinen achromatischen Fernrohr angebracht ist.



Das achromatische Objectiv *a* hat 1,2 Zoll im Durchmesser und eine Brennweite von etwa 10 Zoll. Das Ocular *b* besteht aus zwei plan-convexen Linsen. Da ein großes Gesichtsfeld sehr wichtig ist, besonders zum Gebrauch als Meteor-Spectroskop, so ist die Feldlinse (*field lens*) beinahe von gleichem Durchmesser gemacht wie das Objectiv. Die unvollkommene Schärfe am Rande des Gesichtsfeldes ist nicht von großer practischer Bedeutung, da die Spectra bei der Beobachtung immer in die Mitte des Feldes gebracht werden können. Die Feld-Linse ist in einem verschiebbaren Rohre befestigt, was erlaubt, den Abstand zwischen den beiden Linsen des Oculars zu verändern. Auf diese Weise kann die Vergrößerungskraft des Instruments innerhalb gewisser Gränzen nach Belieben verändert werden. Vor dem Ocular ist das gerad-durchsichtige Prisma *c* angebracht, welches aus einem Prisma von schwerem Flintglas und zwei Prismen von Kronglas besteht.

Das Gesichtsfeld meines Instruments umspannt am Himmel eine Fläche von etwa 7° Durchmesser. Das Spectrum eines hellen Stroms hat eine scheinbare Länge von 3° . Das Spectrum des grossen Nebelflecks im Orion erscheint als zwei helle Linien; eine derselben ist breit, durchkreuzt von einem schwachen continuirlichen Spectrum. Die Vergrößerungskraft des Fernrohrs ist unzureichend, die drei gesonderten Linien zu zeigen, aus welchem das Spectrum dieses Nebelflecks besteht. Das continuirliche Spectrum rührt her von den Sternen des Trapezes und von den übrigen schwächeren Sternen, die in dem Nebelfleck verbreitet sind.

Um die Wirksamkeit des Instruments als Meteor-Spectroskop zu prüfen, habe ich die Spectra eines Feuerwerks aus einer Entfernung von ungefähr drei (engl.) Meilen beobachtet. Die hellen Linien der in dem Feuerwerk enthaltenen Metalle waren mit grosser Deutlichkeit sichtbar. Ich vermochte Natrium, Magnesium, Strontium, Kupfer und einige andere Metalle zu erkennen.

Unglücklicherweise ward ich verhindert, von dem Instrument den Gebrauch zu machen, welchen ich bei den Meteor- en im November 1866 beabsichtigte. Ich habe jedoch grosses Zutrauen, dass es zur prismatischen Beobachtung von Meteor- en und deren Schweife sehr geeignet seyn wird.

Da das Instrument nicht mit einem Schlitz versehen ist, so ist es nur auf helle Gegenstände von geringer Grösse anwendbar oder auf so entfernte Gegenstände, dass sie nur einen kleinen Winkel bespannen. Klar ist, dass, wenn der Gegenstand in der einen Richtung einen kleineren Durchmesser hat als in der anderen, wie es gewöhnlich mit den Schweifen der Meteore der Fall ist, das Instrument gedreht werden muss, um Vortheil aus der Gestalt des Gegenstandes zu ziehen. Die günstigste Lage wird, der Gegenstand haben, wenn sein kleinster Durchmesser winkelrecht auf der Höhe des Prismas ist. Auf diese Weise sah ich Fraunhofer'sche Linien im Spectrum des Mondes, als er eine sehr schmale Sichel bildete.

Bei Gegenständen, welche als Punkte erscheinen, kann

man dem Spectrum eine geringe Breite geben, wenn man eine cylindrische Linse in einer kleinen Kappe anbringt, die sich über der Augenlinse verschieben läßt und nächst dem Auge angebracht ist

Als einer der Vorzüge dieses Instruments vor dem gewöhnlichen Spectroskop oder einem vor das Auge gehaltenen Prisma mag genannt werden: Die durch das Ocular gesammelte, verhältnißmässig bedeutende Lichtmenge; die durch das weite Gesichtsfeld bedingte große Leichtigkeit zum augenblicklichen Einstellen auf den Gegenstand; und in gewissen Fällen die Vergrößerungskraft des Instruments.

Vielleicht läßt sich noch anführen, daß sich geheime Signale bei Nacht geben lassen, wenn man in die Flamme einer Lampe, welche ein continuirliches Spectrum giebt, zeitweise gewisse geeignete Substanzen bringt, wie Präparate von Lithium, Kupfer, Strontium usw. Die Gegenwart der von diesen Substanzen herrührenden hellen Linien würde nur von einem Beobachter wahrgenommen werden, der mit einem Spectroteleskop versehen wäre und solcher Gestalt nach einer zuvor getroffenen Uebereinkunft Nachrichten erhielte.

Das kleine Instrument, in der Hand gehalten und bei einer Finsternis auf die Sonne gerichtet, würde einem Beobachter, der nicht mit einem größeren Apparat versehen wäre, in den Stand setzen, die wichtige Frage zu beantworten, ob die hellen Vorsprünge selbst-leuchtendes oder reflectirtes Sonnenlicht seyn. Wenigstens würde es ihm möglich seyn, den allgemeinen Character des Spectrums der hellen Vorsprünge so weit zu bestimmen, daß man erführe, ob es continuirlich wäre oder aus hellen Linien bestände. Wegen der geringen Vergrößerungskraft des Instruments würde der rothe Vorsprung hinreichend klein seyn, um helle Linien in seinem Spectrum zu unterscheiden, falls sie da wären.

Das Instrument müßte von dem Beobachter zuvor auf den Mond oder einen anderen fernen Gegenstand ajustirt worden seyn

Sollte ein Theil des Sonnenrandes sichtbar seyn, so

müßte das Instrument gedreht werden bis das Spectrum des kleinen Vorsprungs in eine parallele Richtung mit dem Spectrum des Sonnenrandes käme und nicht von diesem übergrißen würde. Ein etwa zu einem Drittel ausgeschnittenes Diaphragma quer durch das Gesichtsfeld würde von Vortheil seyn, da das Spectrum des Sonnenrandes dadurch verdeckt werden könnte. Das somit vor dem hellen Sonnenspectrum geschützte Auge würde in einem günstigeren Zustand seyn, das schwächere Spectrum des rothen Vorsprungs zu untersuchen.

Vier dieser Instrumente, von Hrn. Browning gemacht, sind von der K. Gesellschaft nach Indien gesandt, und den an verschiedenen Punkten der Centrallinie der Sonnenfinsternis von 1868 stationirten Beobachtern überliefert worden.

Nachschrift. — Hr. Browning hat neuerlich eine Methode erdacht, die scheinbare Geschwindigkeit der Meteore zu verringern, durch den Gebrauch einer concaven cylindrischen Linse, welche mit ihrer Axe winkelrecht gestellt ist auf die Richtung der Bewegung der Meteore. Diese Beobachtungsweise läßt sich auf das Spectroteleskop anwenden, wenn man, erforderlichenfalls, eine plan-convexe cylindrische Linse für die Ocularlinse des Augenstücks anwendete. Stellt man diese Linse mit ihrer Axe parallel der Höhe des zusammengesetzten Prismas vor dem Objective auf und hält das Teleskop in solcher Lage, daß die Richtung, in welcher das Licht des Meteors dispergirt wird, winkelrecht ist auf der Bewegung desselben, so wird das Spectrum des Meteors vergrößert seyn, wie bei Anwendung der gewöhnlichen Ocularlinse; allein die scheinbare Geschwindigkeit des Meteors wird verringert seyn um einen Betrag, der gleich ist der Vergrößerungskraft der Ocularlinse.

XX. *Zwei ältere Influenzmaschinen in neuer Gestalt.*

Unter diesem Titel beabsichtigte Hr. Holtz einen Aufsatz zu veröffentlichen, zu welchem die Figuren bereits gestochen waren, als er von einer Lähmung der Gliedmaßen befallen wurde, die ihn voraussichtlich leider auf lange Zeit von der Fortsetzung seiner rühmlichen Arbeiten abhalten wird. Er hegte den Wunsch, daß vorerst wenigstens die Abbildungen dem Publikum übergeben würden, da sie allein schon, im Verein mit den früheren Beschreibungen der Maschinen, die neuen Verbesserungen derselben einigermaßen verständlich machen könnten. Ich habe diesem Wunsche auf Taf. V entsprochen, und will mir hier erlauben, einige Worte zur Erläuterung der Abbildungen hinzuzufügen.

Die in der oberen Figur abgebildete Maschine ist die in den Ann. Bd. 126, S. 157 und Bd. 127, S. 320 beschriebene, dahin abgeändert, daß sie, zur Verhütung der Umkehrungen des Stroms, statt des dritten, vertikalen Kammes, der mit einer der Elektroden verbunden ward, zwei schräg gestellte Kämme enthält, die nicht mit den Elektroden, wohl aber unter sich verknüpft sind. Diese Vorrichtung, welche ihrem Zwecke besser als die ältere entspricht, habe ich zwar schon seit Ende 1866 an meiner Maschine angebracht und auch im Februar 1867 in einer Mittheilung an die Akademie beschrieben; allein Hr. Holtz hat sie vervollkommt, einmal dadurch, daß er den schrägen Conductor verstellbar macht (während er bei mir einem festen Winkel von 45° mit der Vertikalen bildet), und dann dadurch, daß die Papierbelege der festen Scheibe bis hinter ihm und selbst darüber hinaus, bis zu einer Ausdehnung von 90° , verlängert sind, wodurch zwar die Strom-Umkehrungen nicht so vollständig wie bei meiner Vorrichtung verhütet werden, allein andererseits der Vorthail erreicht wird, daß die Maschine sich leichter, schon ohne Zusammenschiebung der Elektroden,

erregen läßt, und wenig oder gar nichts von ihrer Elektricität verliert. Nur wenn die Elektroden sehr weit auseinander gezogen werden, geht ein Theil der Elektricität für die Nutzenwendung verloren, indem derselbe seinen Weg durch den schrägen Conductor nimmt; besonders ist dieß der Fall, wenn die Elektroden in großen Kugeln endigen.

Die Verstellbarkeit des schrägen Conductors ist bei der neuen Maschine in eleganter Weise dadurch ermöglicht, daß die rotirende Scheibe nur eine einseitige Axe besitzt, die von einer soliden Holzsäule getragen wird, und zwar mittelst eines centralen festen Kerns von Stahl, der in einer Durchbohrung wiederum die Axe des Conductors aufnimmt.

Die feste Scheibe hat vier Stützpunkte, unten in einer Nuthe, im centralen Ausschnitt an einem horizontalen Arm der Holzsäule, und an beiden Seiten durch Schrauben von Horn gummi, die mit den Elektroden verbunden sind, und gegen welche diese feste Scheibe sich anlegt, da sie von der rotirenden angezogen wird.

Die Säulen, welche die Elektroden tragen, sind drehbar um 90°, wodurch die Kämme zurückgeschlagen werden können und die rotirende Scheibe frei gelegt wird, um sie etwa zu reinigen oder herauszunehmen. Die rotirende Scheibe ist nicht gefirnist, die feste ist es schwach. Die Kugeln, durch welche die Elektroden gehen, sind unten durchbohrt, um die inneren Leitstangen zweier Leydener Flaschen aufzunehmen, welche auf die unter sich leitend verbundenen Plättchen in dem Fußbreit der Maschine gestellt werden.

An meinem Exemplar dieser neuen Maschine, die übrigens schon seit einiger Zeit von Berliner Mechanikern mehrfach ins Publikum gebracht worden ist, habe ich die Angabe des Hrn. Holtz bestätigt gefunden, daß die Funkenlänge, die man mit den beigegebenen Flaschen aus dickem Glase erzielen kann, ziemlich nahe gleich ist dem Radius der rotirenden Scheibe, fast acht pariser Zoll. Diese Funkenlänge ist aber begreiflich kein Maas der von der Maschine gelieferten Elektricitätsmenge, da sie ebensowohl von der Beschaffenheit der Flaschen als von der Wirksamkeit der Maschine abhängt.

Bei meiner Maschine habe ich noch ein Paar Abänderungen anbringen lassen, die mir zum Behufe von Untersuchungen nützlich zu seyn scheinen. Fürs Erste sind die Elektroden, die in der abgebildeten Maschine nur vier par. Zoll von der rotirenden Scheibe abstehen, ums Doppelte von derselben entfernt, weil ich fand, daß die Nähe der Scheibe störend auf die Erscheinungen zwischen den Elektroden einwirkt. Der Büschel z. B., den man von sechs par. Zoll Länge erhalten kann, ging im ersten Fall nicht von der einen Elektrode zur anderen, sondern, angezogen von der Scheibe, hoch zu derselben hinauf. Zweitens sind die Stützen der Elektroden gabelförmig nach oben verlängert, um Geißler'sche Röhren, die man untersuchen will, darauf legen zu können. Drittens ist zur Einschaltung von Körpern in den Strom, statt der abgebildeten Vorrichtung, ein bewegliches isolirendes Stativ hinzugefügt, welches eine durchbohrte, mit Schraube versehene Kugel trägt und nach Erforderniß zwischen die Elektroden gestellt wird. Viertens endlich ist der schräge Conductor mit einer isolirenden Hülle umgeben, um zu verhüten, daß Funken zu ihm überspringen; auch ist die Vorrichtung getroffen, daß die leitende Verbindung zwischen seinen beiden Kämmen erforderlichenfalls aufgehoben werden kann, wie bei meiner älteren Maschine.

Die untere der auf Taf. V abgebildeten Maschine stellt die im Bd. 130, S. 128 beschriebene in verbesserter Gestalt vor. Die Verbesserung besteht wesentlich darin, daß erstens die rotirenden Scheiben vertical gestellt sind, und zweitens eine jede derselben mit einem verstellbaren Conductor versehen ist. Da ich diese sinnreiche Maschine bisher noch nicht näher untersucht habe, so enthalte ich mich vorläufig eines Urtheils über dieselbe.¹⁾

Poggendorff.

1) Anmerungsweise will ich hier hinzufügen, daß ich dieser Tage eine Anzeige von dem Mechanikus Hrn. C. Winter in Wien (Wieden, Waaggasse, 5) erhalten habe, worin derselbe es als eine von ihm ge-

XXI. *Vorläufige Notiz über ein Paar anomale elektrische Erscheinungen;
von J. C. Poggendorff.*

(Aus den Monatsberichten der Akad. Jan. 1869.)

Wenn man den Strom einer Influenzmaschine auf eine zweite, noch unerregte Maschine derselben Art leitet, und nun die letztere auf gehörige Weise in Rotation versetzt, so kommt auch sie zur Thätigkeit, und zwar unter Umständen, die man ganz in seiner Gewalt hat, entweder in gleichem, oder in entgegengesetztem Sinn wie die erste Maschine.

Wirkt sie in gleichem Sinn, so zeigen die Verbindungsdrähte beider Maschinen nichts Ungewöhnliches. Sie strahlen an ihren Enden oder den mit ihnen verbundenen Kämmen entgegengesetzte Elektricitäten aus. Der Strom geht gleichsam zwischen beiden Maschinen im Kreise herum.

machte Entdeckung bezeichnet, daß sich die Influenzmaschinen auch aus dickem Spiegelglase darstellen lassen, wodurch er in den Stand gesetzt sey, dieselben in großem Maafsstabe zu verfertigen. In einem mitgesandten Preiscourante bietet er Maschinen von 30zölligen Scheiben für 170 Gulden an.

Die Thatsache war mir nicht neu; ich selbst beobachtete sie vor etwa einem halben Jahre, als ich darauf verlief die dünne Scheibe meiner Influenzmaschine durch die eben so große, aber 3 Linien dicke und ungefirniste Spiegelglasscheibe einer gewöhnlichen Elektrisirmaschine zu ersetzen. Da ich indess keinen Vortheil davon sah, so ließ ich die Sache liegen. Hr. W., dem jedenfalls das Verdienst der Nutzanwendung dieser Thatsache bleibt, würde dasselbe beträchtlich erhöhen, wenn er bei Anfertigung größerer Maschinen weniger auf Verlängerung der Funken, als auf Vermehrung der Elektricitätsmenge Bedacht nähme. Die schon darauf berechnete Maschine des Hrn. Holtz, deren ich beiläufig im Bd. 134, S. 600 erwähnte, und die einen Durchmesser von etwa 2 Fuß besitzt, zeigte deutlich (namentlich durch die ungemein schönen Lichtschichtungen in evacuirten Röhren, ohne Einschaltung eines äußeren Widerstandes) was man von einer Vervollkommenung in diesem Sinne zu erwarten hat. Für die meisten Anwendungen werden indess die kleineren Maschinen wohl immer den Vorzug behalten.

Anders ist es, wenn die Maschinen im entgegengesetzten Sinne wirken. Dann hat man die seltsame, im Dunkeln schon durch den bloßen Anblick erkennbare Erscheinung, daß die Verbindungsdrähte an ihren Enden *einerlei* Elektrizität aussenden und in ihrer Mitte die *entgegengesetzte*. Der eine Draht strahlt an beiden Enden *positive* und in der Mitte *negative* Elektrizität aus; der andere an den Enden *negative* und in der Mitte *positive*.

Dabei ist kein Strom in den Drähten vorhanden. Denn wenn man sie an einer Stelle unterbricht und daselbst eine Geißler'sche Röhre einschaltet, bleibt dieselbe dunkel, sobald nur beide Maschinen gleich stark wirken.

Von dieser, meines Wissens noch nie beobachteten, anomalen Anordnung der Elektrizität auf einem Leiter kann man eine Nutzanwendung machen, darin bestehend, daß man zwischen den beiden Verbindungsdrähten eine Brücke schlägt, wozu die verschiebbaren Elektroden der einen oder anderen Maschine die Hand bieten. Man erhält dann in dieser Brücke einen Strom, welcher gleich ist der Summe der Ströme beider Maschinen. Es wäre leicht, eine Maschine von vornherein so zu bauen, daß sie unmittelbar diesen Doppelstrom lieferte.

Eine ähnliche anomale Erscheinung läßt sich mittelst der Leydner Flasche hervorrufen.

In der Klassensitzung vom 18. Februar 1867 habe ich gezeigt, daß die Influenzmaschine durch eine geladene Leydner Flasche auf mehr als eine Weise in Thätigkeit gesetzt werden kann. Die eben genannten Beobachtungen haben diese Erfahrung nun dahin erweitert, daß sich bei einer und derselben Anwendungsweise der Flasche die Maschine ganz nach Belieben entweder in dem einen oder in dem entgegengesetzten Sinne erregen läßt. Und damit verknüpft ist dann die sonderbare Erscheinung, daß z. B. der *positive* Knopf der geladenen Flasche in dem einen Fall *positive* und in dem anderen *negative* Elektrizität auf die Scheibe der Maschine ausströmt, oder, wenn man will, in dem einen Fall *positive* Elektrizität *ausströmt* und in dem

anderen *einsaugt*, was denn zur Folge hat, daß die Flasche in dem einen Fall erst ruhig entladen und darauf umgekehrt geladen wird, während in dem zweiten Fall ihre ursprüngliche Ladung nur eine Verstärkung erfährt.

Auf eine Erklärung dieser Anomalien will ich für jetzt nicht eingehen, sondern nur bemerken, daß sie wesentlich Wirkungen des schrägen Hülfsconductors sind, welcher in der genannten Klassensitzung ebenfalls von mir beschrieben, später von Hrn. Holtz adoptirt und in gewisser Beziehung verbessert, schon mehrfach bei neuerdings in das Publikum übergegangenen Maschinen angebracht worden ist.

Mit den erwähnten Erscheinungen sind übrigens noch andere, nicht minder interessante und zum Theil sehr räthselhafte Vorgänge verknüpft, deren Beschreibung ich aber einer künftigen ausführlicheren Mittheilung vorbehalte.

XXII. *Einfluss der Kälte auf Zinn.*

In den *Compt. rend. T. LXVII, p. 1106* theilt Hr. Fritzsche die merkwürdige Thatsache mit, daß große Blöcke von Banca-Zinn durch die strenge Kälte des letzten Winters in Petersburg in ihrer ganzen Masse krystallinisch geworden sind und stellenweise Höhlungen mit glänzenden Flächen erhalten haben, die bis zu 100 Cubikcentm. gehen. Er erinnert hiebei daran, daß man in England ein gekörntes Zinn dadurch bereite, daß man frisch geschmolzene, noch heiße Blöcke von sehr reinem Zinn von großer Höhe herabfallen lasse. Diefs »Korntin« bildet indess kleine sehr glänzende Stäbe.